



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tese de Doutorado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS
MATERIAIS LUMINESCENTES PARA
DETECÇÃO DE RADIAÇÃO**

Aluna: Héstia Raíssa Batista Reis Lima

Orientadora: Dr^a Susana de Souza Lalic

São Cristóvão – Sergipe – Brasil

Fevereiro de 2017

A minha família.
Em memória de meu avô.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus.

Agradeço à prof. Dr^a. Susana de Souza Lalic pela orientação, amizade e confiança para que o trabalho fosse realizado e concluído. Ao prof. Dr. Francesco d'Errico, pelas orientações, aulas, amizade e colaboração com o presente trabalho. À prof. Dr^a Linda V. E. Caldas pela confiança e pela colaboração com o presente trabalho.

Agradeço a banca examinadora, pela leitura, avaliação deste trabalho e contribuição. Aos professores do Departamento de Física e seus excelentes funcionários, pelas contribuições.

Agradeço aos que colaboraram com a elaboração do trabalho direta ou indiretamente e são amizades preciosas: Giordano, Yklys, Yuri, Cláudia, Leonardo, Raquel, Luiza, Patrícia, Danilo, Débora, Rosângela, Lucas.

Agradeço a minha família. Aos meus pais, Ana Dalva e Landisvalth, por serem pessoas exemplares repletos de dignidade e determinação, pelos seus ensinamentos, valores, incentivo, amor e contínuo apoio. Aos meus irmãos, Pétala e Landis Filho, por todo incentivo, ajuda e amor.

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que me auxiliaram a conquistar mais esta etapa (desculpe-me se esqueci de alguém).

“Atravessamos o presente de olhos vendados, mal podemos pressentir ou adivinhar o que estamos vivendo. Só mais tarde, quando a venda é retirada e examinamos o passado, percebemos o que vivemos e compreendemos o sentido do que se passou.”

Milan Kundera

Resumo

Esse trabalho propõe a produção de materiais luminescentes baseados em MgB_4O_7 (MBO) e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO), puros e dopados, por rotas alternativas, verificando a influência da rota sobre as propriedades ópticas e o tamanho do grão. Os métodos sol-gel proteico (SGP) e Pechini (MP) foram escolhidos para a produção das amostras. A caracterização estrutural dos materiais foi realizada através de medições térmicas e difração de raios X (XRD). As análises térmicas indicam que o processo de cristalização das amostras ocorre em intervalos de 700 a 1000 °C para MBO e 500 a 700 °C para LBO por ambos os métodos de produção. As medidas de XRD confirmam a formação de fase monocristalina em condições de síntese 900 °C/2h (SGP) e 800 °C/2h (MP) para o MBO; e 650 °C/2h (SGP) e 600 °C/2h (MP) para o LBO. Essas condições também foram usadas para a preparação de amostras dopadas, porém não foram obtidas fases únicas das amostras de LBO dopadas. Todas as amostras apresentaram uma coloração que poderiam atrapalhar o sinal luminescente durante a termoluminescência (TL) e as leituras de luminescência opticamente estimulada (OSL). Os procedimentos de lavagem com peróxido de hidrogênio foram realizados nas amostras com o objetivo de testar a influência da coloração nas propriedades ópticas. As medições ópticas mostraram que as amostras sem lavagem com peróxido de hidrogênio apresentaram sinais TL com maior intensidade que as amostras lavadas com peróxido de hidrogênio. Em regra, as amostras não lavadas com peróxido de hidrogênio de MBO:Ce,Li produzidas por ambos os métodos mostraram o melhor sinal TL. As amostras lavadas MBO:Dy,Li - SGP mostraram apenas 10% das unidades em lote 20 comprimidos em testes de homogeneidade foram descartadas. Por outro lado, tanto para MBO:Dy,Li (SGP, MP) foram verificados que o sinal TL decai com a diminuição do tamanho do grão e ocorre ao deslocamento da posição dos picos TL. A dose mínima detectável calculada para as amostras lavadas do MBO:Ce,Li e MBO:Dy,Li foram 0,02 Gy e aproximadamente 0,3 Gy, respectivamente, para ambos os métodos de produção. As medidas OSL mostraram MBO:Dy,Li - SGP têm o melhor sinal e que o tamanho do grão não tem influência no sinal OSL. O efeito de termoluminescência fototransferido (PTTE) ocorreu em amostras lavadas com MBO:Dy,Li . As medidas fotoluminescentes (PL) indicam uma simetria elevada na região dopante para a amostra lavada com MBO:Ce,Li - MP. As amostras LBO produzidas por ambos os métodos apresentaram alta sensibilidade ao método de produção, reagentes precursores utilizados e dopantes.

Palavras-Chave: Tetraborato de magnésio. Tetraborato de lítio. Dosimetria.

Abstract

This work aims the production of luminescent materials based on MgB_4O_7 (MBO) and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO), doped and undoped, by alternative routes, verifying the influence of the route on the optical properties and grain size. Sol-gel protein (SGP) and Pechini (MP) methods were chosen for the production of the samples. Structural characterization of the materials was performed through thermal measurements and X-ray diffraction (XRD). Thermal analyses indicate that the crystallization process of the samples at intervals of 700 to 1000 °C for MBO and 500 to 700 °C for LBO by both production methods. XRD measurements confirm the formation of single crystalline phase under synthesis conditions 900 °C/2h (SGP) and 800 °C/2h (MP) for MBO crystal and 650 °C/2h (SGP) and 600 °C/2h (MP) for MBO. These conditions also were used to doped samples but single phases for doped LBO cannot be obtained. All samples present a coloration that could disrupt the luminescent signal during thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) readings. Samples were washed with hydrogen peroxide aiming to test the influence of coloration in optical properties. Optical measurements showed that the samples no washed with hydrogen peroxide have more efficient TL signal than washed samples. As a rule, the unwashed samples of MBO:Ce,Li produced by both methods showed the best TL signal. The MBO:Dy,Li – SGP – washed samples showed only 10% of the batch discharge units 20 tablets with homogeneity tests. On the other hand, for both MBO:Dy,Li (SGP,MP) were verified that the TL signal decays with the decrease of the grain size and occurs a displacement of the position of the TL peaks. The minimum detectable dose calculated for the washed samples of the MBO:Ce,Li and MBO:Dy,Li were 0.02 Gy and approximately 0.3 Gy respectively for both production methods. The OSL measurements showed MBO:Dy,Li – SGP have the best signal and that grain size have no influence in OSL signal. Phototransferred thermoluminescence effect (PTTE) occurred to MBO:Dy,Li – washed samples. Photoluminescent (PL) measurements indicate high symmetry in the dopant region for the MBO:Ce,Li – MP - washed sample. The LBO samples produced by both methods presented high sensitivity to the production method, precursor reagents used and dopants.

Keywords: Magnesium tetraborate. Lithium tetraborate. Dosimetry.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	ESTADO DA ARTE.....	17
2.1.	TETRABORATO DE MAGNÉSIO - MBO.....	17
2.2.	TETRABORATO DE LÍTIO – LBO.....	21
3.	OBJETIVOS	24
3.1.	OBJETIVO GERAL	24
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
4.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
4.1.	MÉTODOS DE SÍNTESE.....	25
4.1.1.	<i>Método de Pechini.....</i>	25
4.1.2.	<i>Método Sol-gel Proteico.....</i>	26
4.2.	MÉTODOS DE ANÁLISE TÉRMICA E ESTRUTURAL	27
4.2.1.	<i>Análise Térmica.....</i>	27
4.2.2.	<i>Difração de Raios X (DRX).....</i>	29
4.3.	TERMOLUMINESCÊNCIA (TL) E LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (OSL).....	31
4.3.1.	<i>Considerações Gerais.....</i>	31
4.3.2.	<i>Termoluminescência (TL).....</i>	32
4.3.3.	<i>Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)</i>	39
4.3.4.	<i>Dosímetros TL/OSL.....</i>	42
5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
5.1.	MATERIAIS UTILIZADOS	46
5.2.	PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS	46
5.2.1.	<i>MBO</i>	46
5.2.2.	<i>LBO</i>	47
5.2.3.	<i>Dopagem, co-dopagem e enriquecimento</i>	48
5.3.	TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS.....	48
5.4.	PROCEDIMENTO DE LAVAGEM DAS AMOSTRAS COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	50
5.5.	PRODUÇÃO DAS PASTILHAS	51
5.6.	TRATAMENTO TÉRMICO DE REUTILIZAÇÃO DAS PASTILHAS.....	51
5.7.	SISTEMAS DE IRRADIAÇÃO	52
5.7.1.	<i>Irradiação com Beta.....</i>	52
5.7.3.	<i>Irradiação com Gama</i>	53
5.7.4.	<i>Irradiação com Raios X.....</i>	54
5.8.	MÉTODOS ANALÍTICOS	55

5.8.1. <i>Análise Térmica</i>	55
5.8.2. <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	55
5.8.3. <i>Termoluminescência (TL) e Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)</i>	55
5.8.4. <i>Fotoluminescência (PL)</i>	57
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6.1. ANÁLISES TÉRMICAS (DTA/TGA)	60
6.1.1. <i>MBO</i>	60
6.1.2. <i>LBO</i>	63
6.1.3. <i>Análise Geral dos Processos Térmicos</i>	67
6.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	68
6.2.1. <i>MBO</i>	68
6.2.2. <i>LBO</i>	72
6.2.3. <i>Análise Geral das Medidas de DRX</i>	75
6.3. COLORAÇÃO DAS AMOSTRAS	77
6.4. AVALIAÇÃO TERMOLUMINESCENTE	79
6.4.1. <i>Curvas de emissão TL</i>	79
6.4.2. <i>Influência do tamanho do grão nas curvas de emissão TL</i>	94
6.4.3. <i>Reprodutibilidade do Sinal TL</i>	97
6.4.4. <i>Cálculos de Grandezas Dosimétricas</i>	100
6.4.5. <i>Determinação dos Parâmetros Cinéticos – Método do Ajuste de Curva</i>	101
6.5. MEDIDAS DE OSL	104
6.6. MEDIDA DE PL.....	110
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	112
7.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS	112
7.2. PERSPECTIVAS	115
8. REFERÊNCIAS	116
9. ANEXOS	126
9.1. TABELAS DE REPRODUTIBILIDADE DAS PASTILHAS DE MBO:Ce,Li E MBO:Dy,Li	126
9.2. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS - MBO:Ce,Li	130
9.3. ARTIGOS PUBLICADOS	131

Lista de Figuras

Figura 4.1: Representação esquemática das reações envolvidas na síntese pelo método Pechini (SANTOS, 2012)	26
Figura 4.2: Representação ilustrativa das reações envolvidas na síntese pela rota Sol-Gel Proteico.	27
Figura 4.3: Termograma (vermelho) e curva termogravimétrica diferencial (azul).	28
Figura 4.4: Termograma diferencial mostrando exemplos de mudanças encontradas em materiais. Em (a) nota-se uma variação da capacidade calorífica, (b) um evento exotérmico e em (c) um evento endotérmico.	29
Figura 4.5: Esquema mostrando os raios incidentes e refletidos por planos cristalinos de espaçamento d . Em azul são representados os átomos ou moléculas de um material, d é a distância interplanar e θ é o ângulo dos raios incidentes e refratados.	30
Figura 4.6: Padrão de difração do LaB_6 . Adaptado de (PEACHARSKY & ZAVALIJ, 2009).	31
Figura 4.7: Ilustração de materiais (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes. E_g é a energia do gap ou a energia entre as bandas de valência e condução; já E_f é a energia associada ao nível de Fermi. (McKEEVER, 1988).	32
Figura 4.8: Modelo simplificado do fenômeno termoluminescente. Observa-se em (a) o processo de excitação do elétron quando é irradiado. Tanto o elétron (círculos preenchidos em vermelho) quanto o buraco (círculos vazios) difundem-se pelas bandas até serem aprisionados nas armadilhas T ou R, respectivamente. Em (b) ilustra o período em que os elétrons e buracos ficam presos até receber o estímulo térmico. Em (c) o instante em que os elétrons recebem a energia do estímulo térmico e se difundem até a banda de condução e poderá ocorrer a recombinação com o buraco preso na armadilha R, emitindo luz.	34
Figura 4.9: Curva de emissão TL calculadas a partir do modelo de: i) Randall-Wilkins para cinética de primeira ordem, e ii) Garlick e Gibson para cinética de segunda ordem (OLIVEIRA, 2005).	37
Figura 4.10: Ilustração gráfica dos modos mais comuns de estimulação utilizados em medidas de OSL. (Adaptado de BØTTER-JENSEN et al., 2003)	40
Figura 5.1: Fluxograma do processo de produção das amostras: a. pelo método Sol-gel Proteico (SGP); e em b. pelo Método Pechini (MP).	49
Figura 5.2: Impressão de coloração das amostras pós a calcinação. (a) MBO-MP; (b) MBO-SGP, (c) LBO-MP; (d) LBO-SGP.	50
Figura 5.3: Amostra do LBO-MP seca, após a lavagem utilizando peróxido de hidrogênio.	51
Figura 5.4: Leitora TL/OSL Risø com fonte de radiação beta $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ acoplada, circulada.	52
Figura 5.5: Aparato para disposição das amostras para irradiação: (a) Amostras em frente a fonte, retângulo azul, com a fonte exposta na parte circulada em vermelho; (b) Amostras dispostas atrás da esfera de Bonner para interação com nêutrons termalizados, retângulo azul. (c) Fonte de Am+Be do LCI-GMR-IPEN.	53
Figura 5.6: Irradiador Ceasa-Gammatron, com fonte gama ^{137}Cs do LCI-GMR-IPEN com amostras dispostas em suporte de PMMA, circulado em roxo, à sua frente a 1 metro de distância.	53
Figura 5.7: Equipamento de Raios X com as amostras dispostas a 1 m de distância, circuladas em azul.	54
Figura 6.1: Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG) de (a) MBO-SGP pré-calcinado e (b) MBO-MP pré-calcinado.	60
Figura 6.2: Diagrama de fases do $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, em que L = líquido, $\text{MB}_2 = \text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (MBO), $\text{M}_2\text{B} = 2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{M}_3\text{B} = 3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Adaptado de	63

MUTLUER & TIMUCIN, 1967.

Figura 6.3: Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG) de (a) LBO-SGP pré-calcinado e (b) LBO-MP pré-calcinado.	64
Figura 6.4: Diagrama de fases do $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. A marcação de 0,5 indica a razão da proporção de moles de $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ utilizado. Adaptado de FERREIRA, et al., 2011.	66
Figura 6.5: Ilustração da célula unitária de MBO. É possível notar a distribuição dos átomos na célula: em branca são átomos de oxigênio; em laranja, boro; e, em cinza, magnésio. Figura feita no software gratuito Vesta®.	68
Figura 6.6: Representação esquemática para o MBO e a coordenação dos átomos de boro (em laranja) do tipo tetraedral (B1,B3) e (II) trigonal (B4). Figura feita no software gratuito Vesta®.	69
Figura 6.7: DRX do pó de MBO-SGP calcinado e do padrão de difração do MBO.	70
Figura 6.8: DRX do pó de MBO-MP calcinado e do padrão de difração do MBO.	70
Figura 6.9: Ilustração da célula unitária de LBO. É possível notar a distribuição dos átomos na célula: em branca são átomos de oxigênio; em laranja, boro; e, em azul, lítio. Figura feita no software gratuito Vesta®.	72
Figura 6.10: Representação esquemática para o LBO e a coordenação dos átomos de boro (em laranja) do tipo tetraedral (B1) e trigonal (B2). Figura feita no software gratuito Vesta®.	72
Figura 6.11: DRX do pó de LBO-SGP calcinado e do padrão de difração do LBO.	74
Figura 6.12: DRX do pó de LBO-MP calcinado e do padrão de difração do LBO.	75
Figura 6.13: DRX do pó de LBO-MP lavado e calcinado a 600 °C durante 2 horas. A curva em preto é o padrão de difração do LBO encontrado na literatura (RADAEV, 1989), ISCD-65930.	79
Figura 6.14: Coloração das amostras de MBO-SGP após lavagem e calcinação.	79
Figura 6.15: Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li-SGP da amostra lavada e curva da resposta TL em função da dose absorvida, irradiada com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) em diferentes doses.	80
Figura 6.16: Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li-MP com a amostra lavada e curva da resposta TL em função da dose absorvida, irradiada com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) em diferentes doses.	80
Figura 6.17: Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li-SGP da amostra sem lavar e curva da resposta TL em função da dose absorvida, irradiada com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) em diferentes doses.	81
Figura 6.18: Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li-MP com a amostra sem lavar e curva da resposta TL em função da dose absorvida, irradiada com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) em diferentes doses.	82
Figura 6.19: Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li - SGP e MP, com as amostras lavadas e sem lavar, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) em uma dose equivalente a 0,9 Gy.	82
Figura 6.20: Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li - SGP e MP. Em (a) as amostras lavadas e sem lavar, irradiadas com radiação X (115 mGy/min) de 1 Gy. Em (b) comparação das amostras lavadas e sem lavar, irradiadas com radiação X (115 mGy/min) com 1 Gy e com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), de 0,9 Gy.	84
Figura 6.21: Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li - SGP e MP, com as amostras lavadas e sem lavar, irradiadas com radiação γ (^{137}Cs) com uma dose de 1 Gy.	85
Figura 6.22: Mecanismo proposto por Yukihiro, Milliken & Doull (2014) associado à emissão TL do MBO com Ce^{3+} . (a) Durante o processo de irradiação são criados elétrons livres (e^-) e buracos (h^+). Os elétrons podem ficar aprisionados em armadilhas de elétrons (e-trap), enquanto os buracos podem ser aprisionados no nível do íon de Ce^{3+} , convertendo-o em íon de Ce^{4+} . (b) Durante a leitura, os elétrons são liberados, convertendo o íon de Ce^{4+} em $(\text{Ce}^{3+})^*$. Ao voltar para o estado fundamental, há emissão característica do íon de Ce^{3+} . Adaptado de (YUKIHARA, MILLIKEN & DOULL, 2014).	86

Figura 6.23: Curva de emissão TL do M ¹⁰ BO:Ce,Li - SGP e MP, irradiadas com radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y) e M ¹⁰ BO:Ce,Li-SGP irradiadas com radiação X (115 mGy/min) todos a uma dose de 1 Gy.	87
Figura 6.24: Curva de emissão TL do M ¹⁰ BO:Ce,Li – SGP e MP irradiadas com radiação gama (¹³⁷ Cs) a uma dose de 1 Gy.	88
Figura 6.25: Curvas de emissão TL (a, b, c, d) das MBO:Dy,Li – SGP e MP, das amostras lavadas e sem lavar, e suas curvas da resposta TL em função da dose absorvida (e), irradiada com radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y) em diferentes doses.	89
Figura 6.26: Mecanismo proposto por Yukihiro, Milliken & Doull (2014) associado à emissão TL do MBO com Dy ³⁺ . (a) Mecanismo durante o processo de irradiação são criados elétrons livres (e ⁻) e os buracos (h ⁺). Buracos podem ficar aprisionados em armadilhas de buracos (h-trap), enquanto que os elétrons podem ser aprisionados no nível do íon de Dy ³⁺ , convertendo-o em íon de Dy ²⁺ . (b) Durante a leitura, os elétrons são liberados, convertendo o íon de Dy ²⁺ em (Dy ³⁺)*. Ao voltar para o estado fundamental, há emissão característica do íon de Dy ³⁺ . Adaptado de (YUKIHARA, MILLIKEN & DOULL, 2014)	91
Figura 6.27: Curva de emissão TL do MBO:Eu - SGP irradiadas com radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y) com doses de 1, 5 e 10 Gy.	92
Figura 6.28: Curvas de emissão TL das amostras de LBO dopadas via SGP, lavadas, irradiadas com radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y) a uma dose de 5 Gy.	94
Figura 6.29: Curva de emissão TL em função do tamanho de grão da amostra de M ¹⁰ BO:Ce,Li - SGP, com amostras sem lavar, irradiadas com nêutrons com uma dose de 10 mGy.	95
Figura 6.30: Curva de emissão TL em função do tamanho de grão da amostra lavadas e irradiadas com radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y). (a) M ¹⁰ BO:Ce,Li - SGP com dose de 0,9 Gy; (b) M ¹⁰ BO:Ce,Li – MP com dose de 0,3 Gy.	96
Figura 6.31: Curva de emissão TL em função do tamanho de grão da amostra de M ¹⁰ BO:Ce,Li - SGP, com as amostras sem lavar, irradiadas com radiação gama (¹³⁷ Cs) com dose de 1 Gy.	96
Figura 6.32: Curva de emissão TL em função do tamanho de grão da amostra lavadas e irradiadas com radiação gama (¹³⁷ Cs) com dose de 1 Gy. (a) MBO:Ce,Li - SGP (b) MBO:Ce,Li – MP.	96
Figura 6.33: Reprodutibilidade das pastilhas de MBO:Ce,Li - SGP e MP irradiadas com 1 Gy de radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y).	99
Figura 6.34: Reprodutibilidade das pastilhas de MBO:Dy,Li - SGP e MP irradiadas com 1 Gy de radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y).	99
Figura 6.35: Ajuste de curva pelos métodos de 1 Ordem e Ordem Geral para as MBO:Ce,Li – MP – sem lavar, irradiadas com uma dose de 0,9 Gy com radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y).	102
Figura 6.36: Ajuste de curva pelos métodos de 1 Ordem e Ordem Geral para as MBO:Ce,Li – SGP – sem lavar, irradiadas com uma dose de 0,9 Gy com radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y).	102
Figura 6.37: Ajuste de curva pelos métodos de 1ª Ordem (a e c) e Ordem Geral (b e d) para as MBO:Ce,Li – MP – lavadas, irradiadas com uma dose de 0,9 Gy com radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y). Em (a) e (b) ajuste feito no pico de 452,35 K; e (c) e (d) no pico de 570,75 K.	130
Figura 6.38: Ajuste de curva pelos métodos de 1 Ordem e Ordem Geral para as MBO:Ce,Li – SGP – lavadas, irradiadas com uma dose de 0,9 Gy com radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y). Em (a) e (b) ajuste feito no pico de 530,75 K; e (c) e (d) no pico de 621,95 K.	130
Figura 6.39: Curva de emissão OSL do MBO:Ce,Li - SGP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y).	105
Figura 6.40: Curva de emissão OSL do MBO:Ce,Li - MP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y).	105
Figura 6.41: Curva de emissão OSL do MBO:Ce,Li - SGP e MP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y) com dose de 5 Gy.	105

Figura 6.42: Curva de emissão OSL do MBO:Ce,Li – (a) SGP e (b) MP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 1 Gy.	106
Figura 6.43: Curva de emissão OSL de amostras de MBO:Ce,Li- SGP e MP – lavadas, irradiadas com 1 Gy de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e com diferentes pré-aquecimentos.	106
Figura 6.44: Curva de emissão TL com iluminações prévias da MBO:Ce,Li – SGP e MP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 1 Gy.	107
Figura 6.45: Curva de emissão OSL de comparação das amostras de MBO:Dy,Li e MBO:Ce,Li - SGP e MP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 2 Gy.	108
Figura 6.46: Curva de emissão OSL de comparação das amostras de MBO:Dy,Li - SGP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 2 Gy.	109
Figura 6.47: Curva de emissão OSL de comparação das amostras de MBO:Dy,Li - MP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 2 Gy.	110
Figura 6.48: Curva de emissão e excitação PL do MBO:Ce,Li - MP, com as amostras lavadas.	111

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Principais características dos TLD's comerciais comuns. Adaptado de (McKEEVER, 1985).	42
Tabela 5.1: Tabela de reagentes e materiais utilizados.	46
Tabela 5.2: Amostras dopadas produzidas pelos métodos: SGP e MP.	48
Tabela 5.3: Patamares de calcinação das amostras em seus métodos de produção: SGP e MP.	49
Tabela 6.1: Temperatura de cristalização e estimativa das temperaturas de calcinação das amostras de MBO e LBO produzidas pelas rotas SGP e MP.	67
Tabela 6.2: Características estruturais das amostras de MBO, pelas rotas SGP e MP, e do padrão ICDS 34397.	69
Tabela 6.3: Características estruturais das amostras de MBO, pelas rotas SGP e MP, e do padrão ICDS 34397.	73
Tabela 6.4: Estimativa da temperatura de formação de acordo com as análises térmicas e DRX para as amostras produzidas.	75
Tabela 6.5: Comparativo entre métodos de produção de amostras do tipo MBO e LBO descritos na literatura e os métodos aplicados no presente trabalho.	77
Tabela 6.6: Reprodutibilidade das pastilhas de MBO:Ce,Li - SGP - Lavada.	126
Tabela 6.7: Reprodutibilidade das pastilhas de MBO:Ce,Li - MP - Lavada.	127
Tabela 6.8: Reprodutibilidade das pastilhas de MBO:Dy,Li - SGP - Lavada.	128
Tabela 6.9: Reprodutibilidade das pastilhas de MBO:Dy,Li - MP - Lavada.	129
Tabela 6.10: Coeficiente de variância (s%) do lote de pastilhas	99
Tabela 6.11: Grandezas dosimétricas das pastilhas de MBO:Ce,Li - SGP e MP, irradiadas 1 Gy com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e uma granulometria de 100 a 200 mesh. Pastilhas que não constam valores, correspondem àquelas descartadas na primeira etapa de seleção. Em que: fator de calibração (F_c), fator de sensibilidade (F_s) e dose mínima detectável do lote (D_{mim}).	100
Tabela 6.12: Grandezas dosimétricas das pastilhas de MBO:Dy,Li - SGP e MP, irradiadas com 1 Gy com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e uma granulometria de 100 a 200 mesh. Pastilhas que não constam valores, correspondem àquelas descartadas na primeira etapa de seleção. Em que: fator de calibração (F_c), fator de sensibilidade (F_s) e dose mínima detectável do lote (D_{mim}).	101
Tabela 6.13: Parâmetros cinéticos de diversos picos e amostras do MBO:Ce,Li utilizando o método do ajuste da curva (MAC).	103
Tabela 7.1: Temperatura de formação da fase única para as amostras produzidas pelas rotas SGP e MP.	113

1. Introdução

O desenvolvimento de novas formas de preparação de materiais tem sido objeto de vários estudos ao longo das últimas décadas e vem mobilizando pesquisadores de diferentes áreas. Alguns processos alternativos de produção de materiais têm sido investigados também por diferentes grupos de pesquisa na Universidade Federal de Sergipe (UFS) com os mais diversos objetivos: desde redução na temperatura de formação das amostras escolhidas até um possível aumento no rendimento de produção e reprodutibilidade das características ópticas em cristais (MACEDO, 1998; MACEDO e SASAKI, 2002; MENESES, *et al.*, 2007).

O método sol-gel proteico (SGP) consiste em uma rota alternativa do sol-gel convencional em que um precursor orgânico é utilizado em substituição aos alcóxidos. A água de coco foi o primeiro precursor proteico utilizado (MACEDO, 1998; MACEDO e SASAKI, 2002) e a partir dessa ideia foi usada a gelatina comestível devido à sua concentração bastante significativa de proteína (MENESES *et al.*, 2007). Outra rota alternativa é o método Pechini (MP) baseada na criação de cadeias poliméricas com íons metálicos uniformemente distribuídos, conseguidas por meio de reações de quelação e poliesterificação (PECHINI, 1967). Tanto o método sol-gel proteico quanto o Pechini são atraentes, pois podem reduzir os custos de produção e a contaminação do ambiente, em comparação com o sol-gel convencional ou outros métodos de sinterização, tais como a reação em estado sólido ou de combustão (LIMA *et al.*, 2014a, b).

Outra questão importante é quando se trabalha com radiações ionizantes. Desde a indústria até a medicina, é imprescindível a segurança da sua aplicação. A dosimetria trata da capacidade de determinar a dose absorvida na matéria resultante da exposição à radiação ionizante direta e indiretamente. A dose absorvida é uma medida da energia depositada por unidade de massa no meio pela radiação ionizante e é medida em gray, Gy, onde $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$. Utiliza-se essa informação sobre a dose para se avaliar os riscos e os benefícios que são gerados na exposição à radiação.

Um risco para um paciente, por exemplo, é a probabilidade de induzir um câncer num tecido saudável enquanto um benefício pode ser a cura de um câncer em sessões de

radioterapia. Mas para determinar com eficiência esses riscos e benefícios são necessários dados experimentais precisos sobre a dose recebida. Para isso se faz necessário o uso de equipamentos que possam estimar a dose da radiação absorvida por pessoas ou equipamentos com boa confiabilidade e que tenham eficácia na dosimetria de cada tipo partícula ou onda emitidas, mesmo num campo misto. É o caso da radioterapia, na qual fótons bastante energéticos podem produzir nêutrons que irradiam indesejadamente os pacientes. Neste sentido se encaixam os dosímetros de estado sólido (SSD) por apresentarem pequeno tamanho físico, alta sensibilidade e custo relativamente baixo. Os SSD comerciais mais utilizados mundialmente são os baseados no LiF para TL e o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ para OSL (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011; MCKEEVER e MOSCOVITCH, 2003). Contudo ainda há uma demanda por novos materiais com propriedades a serem adaptadas para aplicações específicas, tais como uma maior sensibilidade a nêutrons (YUKIHARA *et al.*, 2013).

Um material ideal para a dosimetria deve apresentar um número atômico efetivo (Z_{eff}) equivalente ao material de interesse em sua área de aplicação. Este pode ser obtido através do somatório do produto da fração de elétrons e do número atômico de cada elemento do composto elevado à uma potência m , que é um expoente que depende do tipo de interação do fóton com o composto e varia de acordo com a energia do fóton incidente, sendo convencionalmente usado o valor razoável de 3,5 (BOS, 2001; McPARLAND, 2010). No caso de dosimetria pessoal, por exemplo, o Z_{eff} deve ser semelhante ao do tecido mole. Outras características também são importantes, tais como elevada sensibilidade, baixo desvanecimento do sinal armazenado, curva simples de emissão luminescente, linearidade, reprodutibilidade, limite baixo de detecção e facilidade de produção de dosímetros utilizados (AZORIN, 1997; LIMA *et al.*, 2014a, b).

O tetraborato de magnésio (MgB_4O_7) tem sido estudado desde 1974 (KAZANKAYA *et al.*, 1974) e utilizado como um dosímetro TL desde os anos 1980 (PROKIC, 1980). $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Ca,Na}$ é adequado para monitoramento individuais devido à sua excelente resposta a radiações beta e gama, e, graças ao seu baixo desvanecimento (PROKIC, 1980; YUKIHARA *et al.*, 2014). Recentemente, verificou-se ainda que apresentava luminescência quando estimulado opticamente para diversas dopagens (YUKIHARA *et al.*, 2013). Já o tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) tem interessado a comunidade dosimetria desde 1960, devido às suas excelentes propriedades TL e por

ser tecido equivalente (SCHULMAN *et al.*, 1967). Sua sensibilidade à radiação é bastante elevada, porém depende dos materiais de partida e do método de preparação do cristal (SINGH, CHOPRA & LOCHAB, 2011).

Considerando essas qualidades e seus diversos estudos já relatados em TL, o tetraborato de magnésio (MgB_4O_7) e o tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) são muito atraentes para dosimetria. Porém ainda há poucos relatos sobre a aplicação desses materiais em dosimetria OSL. Os materiais boratos são de grande interesse em dosimetria TL e OSL por responderem, de uma maneira geral, sem grandes problemas às tentativas de dopagem com átomos sensibilizadores da luminescência, como os terras raras, cobre ou manganês (CHOPRA *et al.*, 2014). Tais materiais também contam com a presença de boro e lítio em suas composições químicas, tornando-os potencialmente adequados para dosimetria de nêutrons. No entanto, a fabricação desses detectores é um desafio, pois envolve processos químicos com várias etapas e reagentes tóxicos, dependendo do método de produção utilizado.

Com isso, neste trabalho buscamos rotas alternativas para a síntese de cristais MgB_4O_7 e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ com possibilidade para aplicação em dosimetria. Além disso, como não há estudos minuciosos sobre suas propriedades estruturais e sobre os processos físicos que ocorrem sob a irradiação e aquecimento (ou iluminação) durante as leituras TL/OSL, pretende-se buscar a compreensão desses detalhes sobre os cristais.

2. Estado da Arte

Os materiais boratos são importantes sistemas com diversas aplicações, sendo estudados desde cristais a vidros. Há um grande interesse por tais materiais na área de dosimetria TL e OSL (CHEN, *et al.*, 2009; CHOPRA, *et al.*, 2014). Dentro desse grande grupo de boratos estão o tetraborato de magnésio (ou diborato de magnésio¹ - MgB_4O_7) e o tetraborato de lítio (ou diborato de lítio² - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) que são sistemas de estudo do presente trabalho. Tais sistemas são muito atraentes para dosimetria e são bastante estudados para dosimetria TL. Porém, quando se trata de suas aplicações em dosimetria OSL, os estudados ainda são poucos. Tais sistemas também são atraentes para dosimetria de nêutrons, pois contam com a presença de boro e lítio em suas composições químicas.

2.1. Tetraborato de Magnésio - MBO

O MBO é um material de interesse para aplicações de luminescência, principalmente na área de dosimetria das radiações devido as seguintes características: baixo número atômico efetivo ($Z_{\text{eff}} = 8,4$) e alta intensidade TL dependendo da dopagem utilizada (YUKIHARA *et al.*, 2014). Além disso, devido à presença do átomo de boro em sua fórmula química, é possível seu desenvolvimento como dosímetro de nêutrons, visto que o isótopo ^{10}B possui uma alta seção de choque para nêutrons térmicos, um dos focos do presente trabalho.

Sua aplicabilidade em dosimetria TL tem sido estudada desde 1980, quando a primeira produção do MBO dopado com Dy e Na foi relatada (KAZANKAYA, 1974; PROKIĆ, 1980; SOUZA, 2014). A maior parte dos estudos nessa área com o MBO está focada nas propriedades dosimétricas de dopantes, tais como Tm, Dy, Tb, Mn e Pb (YUKIHARA *et al.*, 2014). Estudos realizados dopando o MBO com Dy e Tm, resultaram num material excelente para a dosimetria termoluminescente pessoal e que se mostrava 15 vezes mais sensível do que o LiF:Mg,Ti , o mais utilizado até os dias atuais (PROKIĆ, 1980; YUKIHARA *et al.*, 2014).

¹ Por comodidade, ao longo do texto será denominado pela sigla MBO.

² Por comodidade, ao longo do texto será denominado pela sigla LBO.

Desde isso houve um aperfeiçoamento dos estudos sobre as características dosimétricas do MBO:Dy (DRISCOLL, 1981; PROKIĆ, 1986) e Prokić (PROKIĆ, 1980; PROKIĆ, 1986) fez um estudo detalhado sobre a curva de emissão TL, dose mínima detectável, reprodutibilidade, deterioração térmica, chegando à conclusão de que o MBO poderia ser utilizado no controle individual como um dosímetro TL de monitoração pessoal. Em 2007, o MBO produzido no Instituto de Ciências Nucleares de Vinca, na ex-Iugoslávia, passou por um teste de dosimetria individual em aproximadamente 5000 trabalhadores e a conclusão foi que o MBO:Dy,Ca,Na é um dos poucos materiais que podem ser utilizados para o acompanhamento individual confiável (PROKIĆ, 2007).

Prokić (*ibid.*) não relatava desvanecimento significativo do MBO na presença de luz ambiente. Porém, Driscoll *et al.* mostraram que o material era bastante sensível a luz ambiente (DRISCOLL *et al.*, 1981; SZABÓ, PRADHAN e CHANDRA, 1983). Eles mostraram que pastilhas de MBO:Dy irradiadas com 10 mGy e armazenadas em condições normais de iluminação natural tinham uma redução de $19 (\pm 3)\%$ de sua resposta TL após 2 h de armazenamento e, de $90 (\pm 2)\%$, após 100 h de armazenamento. Contudo, não havia redução significativa do sinal TL nas pastilhas que foram mantidas armazenadas por 100 h em recipientes à prova de luz (DRISCOLL, MUNDY e ELLIOT, 1981).

Mais tarde foi mostrado que, com as condições corretas de preparação das amostras de MBO:Dy e do seu recozimento, o desvanecimento do sinal TL era desprezível em um período de 4 meses. Além disso, a curva de emissão era simples e apresentava boa reprodutibilidade de sinal luminescente. Devido a estas características pode-se considerar que o MBO:Dy está qualificado para aplicações em dosimetria de estado sólido e pessoal (ABTAHI *et al.*, 1987). A codopagem com dois (MBO:Dy,Na (KARALI *et al.*, 2002)) ou mais dopantes (MBO:Dy,Ca,Na (PROKIĆ, 2007)) foram realizados utilizando métodos de preparação diferentes dos citados na literatura.

No Brasil, os primeiros estudos do MBO:Dy ocorreram no início da década de 1990 no Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN) em São Paulo (POTIENS JUNIOR, 1992). Campos e Fernandes (CAMPOS e FERNANDES, 1990) desenvolveram um método de preparação do MBO:Dy através da prensagem a frio, seguido da sinterização das pastilhas, que eram aglutinadas com Teflon. Outro método de preparação desenvolvido no IPEN consistia na mistura dos reagentes precursores em

um meio ácido (POTIENS JUNIOR, 1992). A formação do MBO:Dy era um processo longo devido à forma de produção e, para produção das pastilhas, a mistura do material com Teflon era feita à temperatura do nitrogênio líquido (POTIENS JUNIOR, 1992). Ambas as produções de MBO:Dy mostraram que o material é eficiente para dosimetria pessoal e ambiental. Desde então, as características de dosimetria para os materiais à base de MBO têm sido testadas para serem utilizados para a dosimetria de radiação gama, beta e X.

Em 2007, amostras de MBO:Dy foram produzidas pelo método da combustão, na qual os reagentes precursores eram misturados com ureia e colocados no forno para reação de combustão a 550 °C (LOCHAB *et al.*, 2007). Tais amostras apresentaram boa resposta de TL, com linearidade para doses elevadas; baixo desvanecimento, como redução em torno de 7% após 50 dias que o material havia sido irradiado; e excelentes características de reutilização. Em 2009, amostras de MBO, MBO:Mn e MBO:Cu foram produzidas pela síntese de estado sólido, em que as amostras foram calcinadas a 1200 °C por 4 h (RAO *et al.*, 2009). A última amostra apresentou resposta TL superior às outras duas, mostrando-se também com baixo desvanecimento em um período de 50 dias após sua irradiação e linearidade para doses aplicadas em um intervalo de 1 a 60 Gy de radiação beta.

Recentemente, foram produzidas amostras de MBO:Gd,Li através da síntese de estado sólido, com calcinação a 900 °C por 5 h, que apresentaram intensidade TL cinco vezes maior quando comparada com a do TLD-100, porém o mesmo se mostrou sensível a luz ambiente (ANNALAKHMI *et al.*, 2013). As amostras de MBO:Tb foram produzidas pelo método de evaporação do solvente, em que os reagentes precursores eram misturados a uma solução de ácido nítrico e água destilada, secos a 100 °C por 24 h e calcinados a 800 °C por 1 h com taxa de aquecimento lenta e resfriamento rápido até a temperatura ambiente (KAWASHIMA *et al.*, 2014). Tais amostras apresentaram alta sensibilidade à radiação, com dose mínima detectável de 50 µGy, e curva TL simples.

Mais tarde, o método da combustão foi utilizado para produção de MBO:Dy,Li, calcinando as amostras a 900 °C por 2 h com resfriamento lento e um acréscimo de 25% na massa do ácido bórico para garantia da formação do material (DOULL *et al.*, 2014). Os resultados preliminares mostraram que o MBO:Dy,Li é promissor como um sensor de temperatura (DOULL *et al.*, 2014; YUKIHARA *et al.*, 2014). Amostras de

MBO:Ce,Li também foram testadas como sensor de temperatura, se mostrando bastante promissora. Diversas amostras de MBO dopadas com diferentes lantanídeos e co-dopada com Li, preparadas pela síntese da combustão, foram estudadas como sensores de temperatura (YUKIHARA *et al.*, 2014).

Também foram publicados estudos preliminares da aplicação do MBO com diversos dopantes em dosimetria OSL (YUKIHARA *et al.*, 2013). Mais recentemente, amostras de MBO:Mn, MBO:Tb e MBO:Mn,Tb foram produzidas através da síntese de estado sólido, usando dois patamares de temperatura para a calcinação. Um primeiro a 400 °C por 12 h aonde a amostra era retirada do forno e triturada, e após esse processo ela retornava ao forno para o outro patamar a 800 °C por 5 h, sob resfriamento lento (SAHARE *et al.*, 2015).

Na Universidade Federal de Sergipe (UFS) houve produção do MBO e MBO:Dy. Asaro *et al.* (ASARO, 2012) produziram pastilhas de MBO:Dy através de uma rota úmida em meio ácido, e pastilhas enriquecidas com o isótopo ^{10}B , o qual possui uma grande seção de choque para nêutrons térmicos, e aglutinados com Teflon. Seus resultados mostram que o material apresenta uma boa resposta TL a nêutrons térmicos. Mais tarde, amostras de MBO:Dy foram produzidas por duas rotas de síntese: a de estado sólido, com calcinação em dois patamares de temperatura (900 °C por 4 h seguido de 500 °C por mais 1 h), e a de precipitação, uma rota úmida em meio ácido que utilizava dois patamares de temperatura de calcinação (800 °C por 2 h seguido de 500 °C por mais 1 h) (SOUZA *et al.*, 2014). Porém, apesar de apresentarem boas respostas TL (principalmente as produzidas pela síntese de estado sólido), as amostras continham fase minoritária de ácido bórico nas pastilhas produzidas (*ibid.*). Amostras de MBO:Nd e MBO:Nd,Dy também foram produzidas na UFS, através da síntese de estado sólido com calcinação a 900 °C por 6 h e resfriamento lento (SOUZA *et al.*, 2015). Elas mostraram boas respostas TL e as amostras de MBO:Nd,Dy foram 3,8 vezes mais sensível quando comparadas com o MBO:Dy, e 38 vezes mais sensíveis, quando comparada com o MBO:Nd, mostrando ainda a possibilidade de uso como sensor de temperatura e em dosimetria (*ibid.*).

Desde que o MBO foi introduzido como um material promissor para a dosimetria TL, algumas de suas características dosimétricas foram melhoradas e o desempenho desses dosímetros foram avaliados sob condições operacionais, mostrando-se bom para o uso em dosimetria TL no acompanhamento pessoal e ambiental. Apesar

dos benefícios apresentados, ainda há poucos estudos detalhados dos processos físicos que ocorrem no MBO sob irradiação e aquecimento durante as leituras TL, ou ainda sobre a influência da rota de síntese em suas propriedades luminescentes. Não há estudos detalhados sobre sua aplicação em dosimetria OSL ou como dosímetro de nêutrons, o que motiva o presente trabalho.

2.2. Tetraborato de Lítio – LBO

O LBO é outro material de interesse para aplicações de luminescência, principalmente na área de dosimetria das radiações, pois tal qual o MBO, apresenta baixo número atômico efetivo ($Z_{\text{eff}} = 7,3$) ainda mais similar ao do tecido humano ($Z_{\text{eff}} = 7,4$), alta intensidade TL e baixo limite de detecção para doses de radiação ($\sim 10 \mu\text{Gy}$) quando dopado com Cu e Ag (TIWARI *et al.*, 2010; PATRA *et al.*, 2013). A presença dos átomos de ^6Li e ^{10}B em sua fórmula química torna possível o seu desenvolvimento como um dosímetro de nêutrons lentos.

Diferentes autores têm investigado as propriedades TL do LBO utilizando diferentes tipos de sinterização (WALL *et al.*, 1983; JAYACHANDARAN, 1970; LANGMEAD & WALL, 1976; DRISCOLL *et al.*, 1982). Esse material é muito sensível dependendo não somente dos materiais de partida, mas também do método de preparação e do tamanho das partículas (SINGH *et al.*, 2011). Até o momento, inúmeras pesquisas têm se dedicado a compreensão das condições de síntese do LBO e diferentes métodos de produção foram aplicados, tais como: síntese por aquecimento de um precursor hidratado de LBO, rota úmida, método da solução assistida, combustão, síntese de estado sólido e métodos de crescimento de cristais (PEKPAKA *et al.*, 2010; KAYHA e YILMAZ, 2011; CHOPRA *et al.*, 2013).

Embora tenham surgido vários métodos, há uma tendência para a produção de amostras nas seguintes formas: pó, vidro e monocristal (PEKPAKA *et al.*, 2010). As amostras produzidas na forma de pó podem ser usadas na termoluminescência para a dosimetria, no entanto há o risco de contaminação do dosímetro sendo essa a sua principal desvantagem (*ibid.*). Porém, a facilidade de serem prensados, colocados na forma de pastilha e de não usar altas temperaturas para a formação, quando comparado com métodos de produção de cristais e vidros, são suas principais vantagens (*ibid.*).

Em 1960 foi produzido o primeiro LBO com possibilidade de utilização em dosimetria TL, dopado com Mn (SCHULMAN *et al.*, 1965). Tal produção consistia na

mistura dos reagentes precursores com o dopante, na qual eram levados ao forno a 950 °C e resfriados rapidamente (SCHULMAN *et al.*, 1965; TIWARI *et al.*, 2010). O resultado era um material vítreo que voltava ao forno a 650 °C para completar a cristalização (*ibid.*). Porém esse material mostrou baixa sensibilidade TL, causada pela emissão na região de 600 nm do espectro, e ele ainda era afetado pela humidade (TIWARI *et al.*, 2010). Outras amostras produzidas pelo mesmo método foram preparadas com diferentes dopantes: LBO:Mn,Si, LBO:Ag, LBO:Cu,Ag e LBO:Cu (*ibid.*). O último foi sugerido como bom material para a dosimetria (TAKENAGA *et al.*, 1980), pois apresentava sensibilidade TL vinte vezes maior do que o LBO:Mn (TIWARI *et al.*, 2010).

Para produção de LBO em forma de pó, diferentes técnicas foram usadas. A primeira delas foi a produção pelo método de aquecimento de um precursor hidrato de LBO, o $\text{LiB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a 600 °C (PEKPAKA *et al.*, 2010). A segunda técnica utilizada foi a rota úmida, com quantidades estequiométricas de Li_2CO_3 , H_3BO_3 e adição de SiO_2 para evitar efeitos de humidade, para a produção de LBO:Mn,Si (KITIS *et al.*, 2000), LBO:Cu (KITIS *et al.*, 2000; FURETTA *et al.*, 2001), LBO:Cu,In (FURETTA *et al.*, 2001; PROKIC, 2001) e LBO:Cu,In,Ag (PROKIC, 2001). Todos esses materiais se mostraram promissores para o uso em dosimetria TL de monitoração pessoal e médica, com sensibilidades TL comparáveis às do TLD-100, baixo desvanecimento (em torno de 10% em três meses) e fácil tratamento térmico para reutilização das amostras.

Amostras de LBO foram feitas pela rota úmida em uma solução de reagentes e água, aquecida a 150 °C por 3 h para evaporação e calcinada a 750 °C por 2 h (PEKPAK *et al.*, 2011). Pekpak *et al.* (*ibid.*) também produziram, por esse mesmo procedimento, amostras de LBO dopadas: LBO:Cu, LBO:Cu,Ag, LBO:Cu,In, LBO:Cu,Ag,In em várias proporções. Outro trabalho mostra que amostras de LBO:Be foram feitas através de uma solução com reagentes precursores, dopantes e água, que foi colocada para secar e depois colocadas no forno a 550 °C por 2 h em atmosfera com nitrogênio (KERIKMÃE *et al.*, 2013).

Outra técnica é a de síntese de estado sólido, utilizada por diversos pesquisadores. Por esse método, amostras de LBO foram produzidas através da síntese de materiais precursores (Li_2CO_3 e B_2O_3) a 700 °C por 48 h (SANGEETA e SABHARWAL, 2004). Outra produção de LBO foi feita com a mistura dos reagentes

precursores e colocadas no forno em três patamares diferentes; ao final de cada um a amostra era retirada do forno e misturada: 400 °C por 2 h, 750 °C por 2 h e, novamente, 750 °C por 2 h (PEKPAK *et al.*, 2011). Pekpak *et al.* (*ibid.*) também produziram, por esse mesmo procedimento, amostras de LBO dopadas (LBO:Cu, LBO:Cu,Ag, LBO:Cu,In, LBO:Cu,Ag,In em várias proporções), porém essas só foram calcinadas em um único patamar: 750 °C por 2 h.

Amostras de LBO puro e LBO:Mn, também foram feitas pela síntese de estado sólido. Para a primeira amostra haviam dois patamares de calcinação (400 °C por 3 h e 750 °C por 2 h, a amostra era retirada e misturada ao final dos aquecimentos) e, para a segunda, apenas um patamar (750 °C por 6 h) (KAYHA e YILMAZ, 2011). Amostras de LBO:Mn ainda foram produzidas a 750°C por 3 h em três tipos de atmosfera: ar, inerte e reduzida (com monóxido de carbono) (ANNALAKSHMI *et al.*, 2011). Essas últimas amostras apresentaram resultados bastante preliminares para sua aplicação em dosimetria de nêutrons, pois seu sinal para nêutrons térmicos é comparável com o TLD-100 (*ibid.*).

Amostras de LBO:Cu foram produzidas por pela síntese por combustão, em que a solução dos reagentes precursores e ureia vão para o forno a 580°C para realização da combustão, depois a 300 °C por 10 minutos (CHOPRA *et al.*, 2013). Amostras de LBO:Cu,Ag também são produzidas por essa síntese com calcinação a 875 °C por 1 h com resfriamento rápido (DOULL *et al.*, 2014).

Apesar de ser um material largamente estudado em termos de dosimetria TL, ainda não existem estudos detalhados para sua aplicação em dosimetria OSL, ou estudos que correlacionem sua resposta TL com a aplicação em OSL. Ainda existe a possibilidade de que novos dopantes melhorem o sinal luminescente emitido pelo LBO. O LBO também nunca foi produzido pelos métodos sol-gel proteico ou Pechini. E detalhes sobre suas propriedades estruturais e processos físicos que ocorrem sob a irradiação e aquecimento não são relatados. Finalmente, há poucos estudos sobre o seu uso como um dosímetro de nêutrons. Todas essas razões servem de motivação para o presente trabalho.

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é produzir cristais de MBO e LBO pelas rotas alternativas sol-gel proteico e Pechini, caracterizar física e morfologicamente os materiais produzidos.

3.2. Objetivos Específicos

O presente trabalho propõe-se verificar a possibilidade da produção dos cristais de MBO e LBO por rotas alternativas, estudando suas propriedades estruturais e luminescentes, visando aplicações dosimétricas. Para tal, devem-se seguir os seguintes passos:

- Sinterizar o MBO e LBO pelos métodos sol-gel proteico e Pechini;
- Analisar suas propriedades térmicas através de medidas de TDA e DTA;
- Caracterizar o material produzido por DRX;
- Produzir pastilhas com boa resistência mecânica para estudar suas propriedades termoluminescentes;
- Verificar a influência do tamanho do grão nas respostas TL/OSL para diferentes tipos de radiação;
- Verificar a influência das rotas de produção nas respostas TL/OSL das amostras.

4. Fundamentação Teórica

Neste capítulo são apresentados de forma breve, conceitos básicos referentes aos procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, tais como técnicas de caracterização e de estudo das propriedades estruturais e ópticas do material produzido.

4.1. Métodos de Síntese

4.1.1. Método de Pechini

O Método dos Precursores Poliméricos, conhecido como Método de Pechini, foi patenteado em 1967 por Maggio P. Pechini (PECHINI, 1967), com o objetivo inicial de produzir filmes finos de materiais dielétricos com alta pureza, mais precisamente, produção de materiais dielétricos de constituição precisamente controlada para posterior fabricação de capacitores. A redução nos custos da produção de revestimentos para formação de capacitores foi um dos principais objetivos da invenção de tal método (*ibid.*).

O processo baseia-se na formação de um quelato através da dissolução de um cátion em uma solução aquosa de ácido cítrico, em seguida com a adição de um poliálcool (etilenoglicol) que promove a poliesterificação com o aquecimento (KUMAR *et al.*, 2013). A mistura do ácido cítrico com o poliálcool promove a formação de uma resina polimérica que é utilizada para distribuição do cátion metálico por toda a estrutura do polímero, o qual interage quimicamente com os metais (MAIA, 2005; RODRIGUES, 2009). Ao aumentar a temperatura, a solução fica viscosa e ocorre a quebra das cadeias orgânicas. No final do processo, tem-se um polímero viscoso com os cátions distribuídos no polímero de forma homogênea (KUMAR *et al.*, 2013). A Figura 4.1 ilustra o método Pechini.

Este método apresenta diversas vantagens como a utilização de reagentes comuns e de aparato experimental simples, possuir um controle bastante preciso da constituição, formação e estequiometria do material; formar materiais com boa homogeneidade e pureza; além de ser possível a redução na temperatura de calcinação em relação a outros métodos (por exemplo, reação de estado sólido) (PECHINI, 1967; RODRIGUES, 2009; MAIA, 2005).

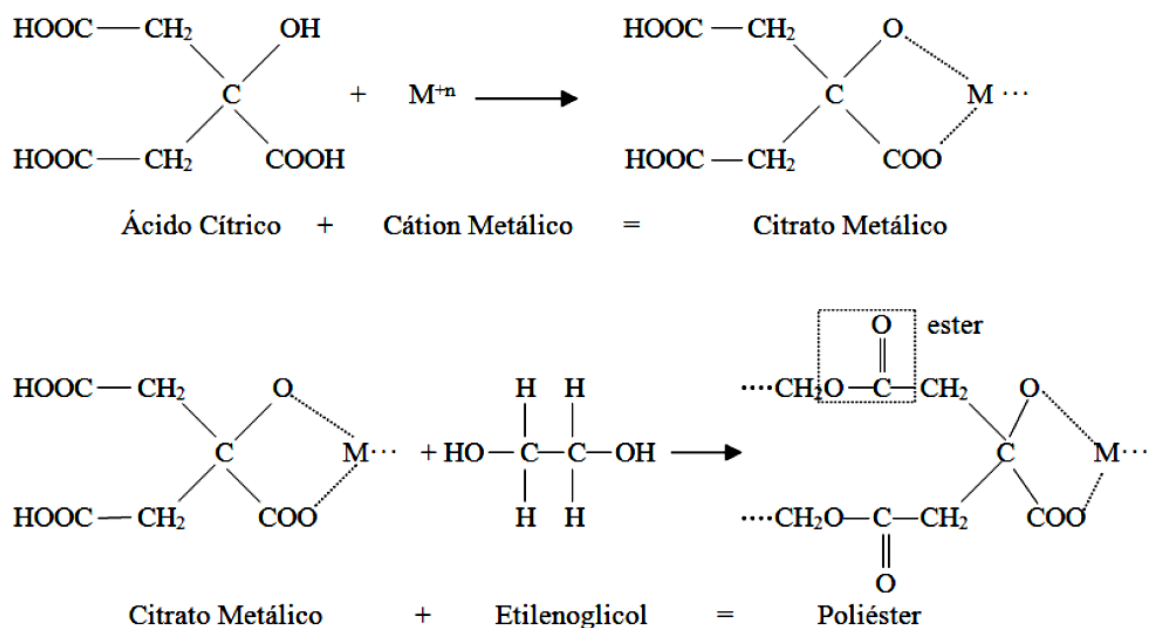


Figura 4.1: Representação esquemática das reações envolvidas na síntese pelo método Pechini (SANTOS, 2012)

4.1.2. Método Sol-gel Proteico

Esse método é comumente utilizado na produção de filmes e pós-cerâmicos na Universidade Federal de Sergipe, desde 1998 (MACEDO & SASAKI, 2002). Essa rota é uma adaptação da rota Sol-gel Convencional com uso de um precursor proteico ao invés de alcóxidos, como era utilizado no Sol-gel Convencional (LIMA *et al.*, 2014a,b). Inicialmente, usava-se como precursor proteico a água de coco (MACEDO, 1998), porém às diversas impurezas presentes na composição da mesma limitavam a pureza e o controle estequiométrico das amostras produzidas. Devido a isso, passou-se a utilizar outros precursores orgânicos, como a gelatina comestível que possui significativas concentrações de proteínas e menor número de impurezas (MENESES, 2007; LIMA *et al.*, 2014a,b).

Atualmente a gelatina é um produto com uma ampla gama de utilizações, como por exemplo: cabeças de fósforo contêm gelatina, há papel fotográfico revestido de gelatina que exibe imagens superiores em relação aos papeis fotográficos tradicionais. A gelatina também é utilizada de maneira eficaz na limpeza e recuperação de edifícios

contaminados com amianto³ e na recuperação de documentos históricos. Porém, apesar destas numerosas aplicações, nem todas as propriedades da gelatina têm sido exaustivamente estudadas (SCHRIEBER & GAREIS, 2007). Seu componente essencial é a proteína, com teor entre 85 e 92%, e o restante são sais e minerais. Ela é produzida através da hidrólise parcial do colágeno, uma proteína frequente em animais e seres humanos, e composta por uma família de outras proteínas dispostas em fibras lineares.

Na presença de água, a gelatina forma soluções coloidais e suas propriedades funcionais podem ser divididas em dois grupos: um associado com a gelificação, por exemplo, a resistência do gel, o tempo de gelificação, a configuração e temperatura de fusão e a viscosidade; e outro se refere ao comportamento da superfície da gelatina, por exemplo, a formação e estabilização de espumas e emulsões, as suas propriedades adesivas (*ibid.*). Na Figura 4.2 pode ver vista uma ilustração do processo de produção por esta rota.



Figura 4.2: Representação ilustrativa das reações envolvidas na síntese pela rota Sol-Gel Proteico.

4.2. Métodos de Análise Térmica e Estrutural

4.2.1. Análise Térmica

As análises térmicas são procedimentos desenvolvidos desde a época dos alquimistas até os dias atuais. São definidas como o conjunto de técnicas nas quais as propriedades físicas e químicas de uma substância (e/ou produtos de reação) são medidas em função da variação de temperatura, enquanto submetida a um controle de temperatura e atmosfera durante a realização da análise (CANEVAROLO JR., 2003; LIMA *et al.*, 2014a,b). No presente trabalho foram utilizadas duas técnicas térmicas: a termogravimetria (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA).

³ O amianto é uma fibra mineral natural sedosa que tem sido largamente utilizado na indústria, por suas propriedades físico-químicas, abundância e baixo custo. No entanto, desde 1970 ele é considerado como sendo uma substância cancerígena pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Fonte: <http://oglobo.globo.com/rio20/na-rocha-rastro-de-polemica-4947066>. Acessado em 06 de fevereiro de 2012.

Na TGA a variação de massa de um material ou o produto de uma reação é registrada durante o aquecimento (ou resfriamento) em função de uma temperatura específica ou tempo, com atmosfera controlada (HOLLER *et al.*, 2009). A medição é geralmente representada por um gráfico no qual a curva, chamada de termograma ou curva de decomposição térmica, é dada pela massa ou a porcentagem de massa em função da temperatura ou do tempo. A variação de massa pode ocorrer quando a amostra perde ou ganha material de modos diferentes ou através da reação com uma atmosfera circundante. Esta perda ou ganho podem ser causados por uma gama de efeitos que se observa nos gráficos de TGA e DTG (termogravimetria diferencial), ilustrados na Figura 4.3, como sendo diversas etapas (ou patamares) e picos variados, respectivamente (GABBOTT, 2008). É uma técnica útil para monitorar as reações de oxidação ou desidratação ou processos físicos como sublimação e vaporização; determinar a porcentagem de água presente no material; estipular os conteúdos de carbonetos e orgânicos; e realizar o estudo das reações de decomposição (HOLLER, *et al.*, 2009).

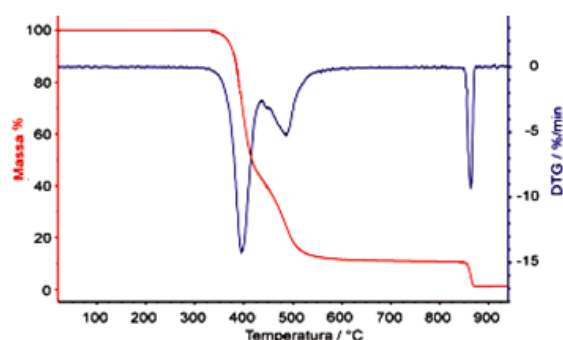


Figura 4.3: Termograma (vermelho) e curva termogravimétrica diferencial (azul).

A DTA é uma técnica que tem como base a variação da temperatura de uma substância quando aquecida (ou resfriada) e um material de referência, com ambos sendo submetidos a uma programação de temperatura controlada (HOLLER *et al.*, 2009; CANEVAROLO JR., 2003). Essa técnica é útil nas análises qualitativas, haja vista que é incapaz de medir a energia associada a cada evento. Assim, é utilizada no estudo e na caracterização de polímeros, em indústrias de cerâmicas e metalúrgicas, para geração de diagramas de fase, no estudo de transições de fase, determinação de pontos de fusão e ebulição, e decomposição de compostos orgânicos (HOLLER *et al.*,

2009). Na Figura 4.4 pode ser visto a termograma diferencial com exemplos de mudanças no material encontradas durante a realização do DTA.

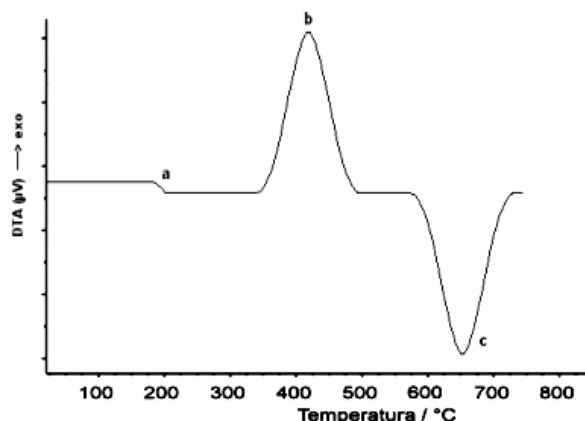


Figura 4.4: Termograma diferencial mostrando exemplos de mudanças encontradas em materiais. Em (a) nota-se uma variação da capacidade calorífica, (b) um evento exotérmico e em (c) um evento endotérmico.

No presente trabalho as análises térmicas mencionadas a cima, são usadas em conjunto a fim auxiliar na identificação de prováveis eventos de cristalização e nas condições de calcinação das amostras produzidas.

4.2.2. Difração de Raios X (DRX)

A descoberta do fenômeno de difração em cristais, que firmou a natureza dos raios X como uma onda eletromagnética de comprimento de onda menor que da luz visível e a periodicidade no arranjo dos átomos em cristais, deve-se ao físico alemão Max von Laue (CULLITY, 1956; OKUNO & YOSHIMURA, 2010). A partir de então, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, seguindo os experimentos de von Laue, foram capazes de expressar as condições necessárias para difração de forma matemática um pouco mais simples (CULLITY, 1956). Tal expressão, conhecida como Lei de Bragg, consiste em uma relação entre o ângulo de difração de Bragg, o comprimento de onda e o espaçamento interplanar.

Para detalharmos um pouco mais essa lei, vamos considerar que um feixe de raios X ao atingir um material com estrutura cristalina é espalhado ao longo do mesmo, podendo sofrer interferência construtiva ou destrutiva a depender da disposição atômica do material (HOLLER *et al.*, 2009). As condições para que ocorram a difração descrita

pela Lei é que: o feixe de raios X (ou raio incidente) possa ser visto como uma composição de ondas com comprimentos de onda na magnitude dos raios X; e que o material seja composto de planos refletorese separados por distâncias múltiplas do comprimento de onda também na magnitude dos raios X (ALONSO & FINN, 2007). Uma ilustração desse fenômeno pode ser vista na Figura 4.5.

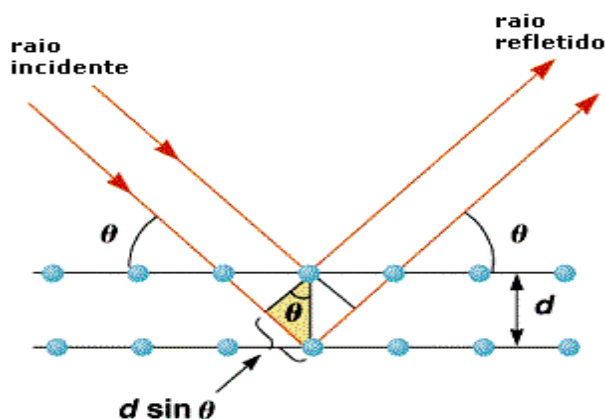


Figura 4.5: Esquema mostrando os raios incidentes e refletidos por planos cristalinos de espaçamento d . Em azul são representados os átomos ou moléculas de um material, d é a distância interplanar e θ é o ângulo dos raios incidentes e refratados.

Como mostra a Figura 4.5, a diferença de trajeto entre raios incidentes e os refletidos é dada por: $2d \sin \theta$, sendo que θ é o ângulo em que o feixe incidente atinge o plano (ou ângulo de Bragg) e d é o espaço entre os planos. Portanto, para um comprimento de onda (λ) e uma direção de incidência qualquer, haverá uma série de planos cristalinos paralelos em que, se o número de ordem do máximo de intensidade dos raios espalhados (n), ou a ordem de difração, for inteiro, a diferença do trajeto será dada por:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (4.1)$$

A esta relação dá-se o nome de ‘Lei de Bragg’, que trata da interferência construtiva que ocorre com as ondas espalhadas, foco dos experimentos de DRX. Em geral, usa-se o n como sendo 1 para restringir a primeira ordem de difração e o ângulo θ é alterado de forma a realizar uma varredura na região escolhida, registrando-se assim um padrão de difração, tal como o ilustrado na Figura 4.6.

A medida de DRX foi realizada com o objetivo de complementar as informações estruturais das amostras, bem como identificar a formação de fases cristalinas e as temperaturas de calcinação para obter informações sobre a evolução estrutural da mesma.

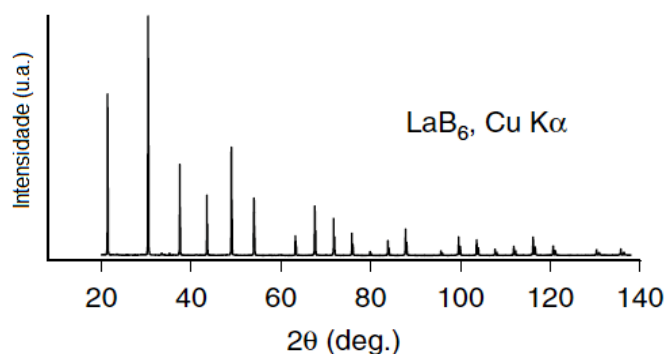


Figura 4.6: Padrão de difração do LaB_6 . Adaptado de (PEACHARSKY & ZAVALIJ, 2009).

4.3. Termoluminescência (TL) e Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)

4.3.1. Considerações Gerais

Quando um material emite luz ao receber um estímulo devido à absorção de energia por irradiação prévia, o processo é chamado de luminescência. Se o estímulo for térmico, ele é chamado de Termoluminescência (TL) (McKEEVER, 1988; PAGONIS *et al.*, 2006). Já quando a emissão de luz é oriunda de um estímulo com feixes de fótons em comprimentos de onda da luz azul ou verde, após irradiação prévia, o processo é denominado Luminescência Opticamente Estimulada (OSL – do inglês *Optically Stimulated Luminescence*) (YUKIHARA & McKEEVER, 2011).

Não se deve confundir a TL com a incandescência, cuja emissão de luz do material ocorre de maneira espontânea quando a mesma é aquecida a altas temperaturas (acima de 200 °C) sem irradiação prévia. Assim como não se deve confundir a OSL com o processo de fotoluminescência (PL – do inglês *Photoluminescence*), cuja emissão de luz pode ser gerada sem a necessidade de irradiação prévia.

Os modelos teóricos que explicam os processos de TL e OSL são bastante similares, diferindo-se apenas pelo tipo de estímulo (calor/luz) dado aos materiais para a emissão luminosa (BUSHBERG *et al.*, 2012). Elas também podem apresentar uma proporcionalidade entre a intensidade de luz emitida e a dose de radiação absorvida

pelos materiais, tornando possível a aplicação dos materiais emissores como dosímetros (BOETTER-JENSEN *et al.*, 2003; OKUNO & YOSHIMURA, 2010).

4.3.2. Termoluminescência (TL)

Os elementos essenciais para a ocorrência TL são: o material ser um isolante ou um semiconductor, pois metais, em geral, não exibem propriedades luminescentes; o material deve absorver energia durante o tempo de exposição à radiação; e a emissão de luminescência é desencadeada pelo aquecimento do material. Com isso, o material termoluminescente não emitirá luz novamente quando reaquecido após seu resfriamento, a menos que seja exposto à radiação ionizante mais uma vez (McKEEVER, 1988).

O processo TL pode ser explicado via teoria de bandas de energia, a qual trabalha, fundamentalmente, com os conceitos de *gap* e bandas de energia. As bandas seriam os níveis de energia (totalmente ou parcialmente) ocupados por elétrons (ou buracos) nos materiais; e o *gap*, seria a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução, também denominado de banda proibida (ASHCROFT & MERNIN, 2011), como pode ser visto na Figura 4.7. O fato de essas bandas estarem totalmente ou parcialmente preenchidas determina se um material será classificado como condutor, semiconductor ou isolante (dielétrico). Em um isolante, o *gap* de energia é muito alto (> 5 eV) o que dificulta que os elétrons (ou buracos) se desloquem para a banda de condução, efeito contrário ao que acontece aos condutores, por exemplo (ASHCROFT & MERNIN, 2011; KITTEL, 1996).

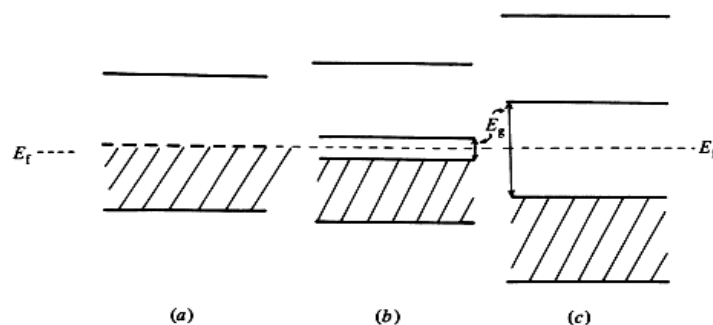


Figura 4.7: Ilustração de materiais (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes. E_g é a energia do *gap* ou a energia entre as bandas de valência e condução; já E_f é a energia associada ao nível de Fermi.

(McKEEVER, 1988).

A ocupação das bandas, $N(E)$ ou densidade de níveis de energia, é dada em função da densidade de estados disponíveis, $Z(E)$, e da função de distribuição de Fermi-Dirac, $f(E)$, (ASHCROFT & MERNIN, 2011):

$$N(E) = Z(E)f(E), \quad (4.2)$$

Sendo que:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1}, \quad (4.3)$$

onde k é a constante de Boltzman, T é a temperatura absoluta, E é energia e E_f é o nível de Fermi. No zero absoluto, os níveis que se encontram abaixo do nível de Fermi estão completamente preenchidos, ao contrário dos que se encontram acima do nível de Fermi. Isso implica a definição das bandas de valência e condução, respectivamente. Vale ressaltar que os níveis da banda proibida se encontram acima no nível de Fermi (CAMPOS, 2009).

Através de um estímulo eletromagnético, por exemplo, os elétrons (ou buracos) podem “saltar” da banda de valência para a banda de condução; o mesmo ocorre com um estímulo térmico, que ao trocar energia térmica com um material, pode-se fazer com que os elétrons (ou buracos) deste atinjam um estado excitado, passando para a banda de condução. Isso gera na banda de valência um buraco, para o caso do elétron excitado, sendo que ambos podem percorrer as bandas em que se encontram livremente até se recombinarem, ou serem capturados por armadilhas (McKEEVER, 1988). As armadilhas são níveis na banda proibida e decorrem da presença de defeitos no material, tais como impureza.

No caso do elétron (ou buraco) ficar preso em uma armadilha, ele poderá se recombinar com seu par elétron-buraco através do recebimento de energia pelo aquecimento. Após ser liberado, o elétron passa a se locomover livremente podendo se recombinar com um buraco (ou elétron) ou, ainda, ser recapturado por outra armadilha da banda proibida. A Figura 4.8 ilustra de maneira simplificada o processo descrito.

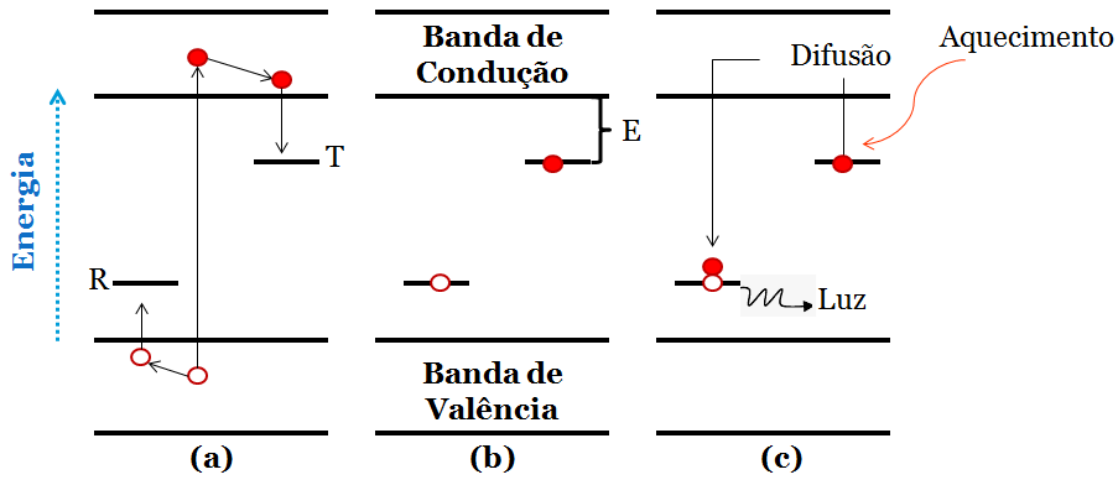


Figura 4.8: Modelo simplificado do fenômeno termoluminescente. Observa-se em (a) o processo de excitação do elétron quando é irradiado. Tanto o elétron (círculos preenchidos em vermelho) quanto o buraco (círculos vazios) difundem-se pelas bandas até serem aprisionados nas armadilhas T ou R, respectivamente. Em (b) ilustra o período em que os elétrons e buracos ficam presos até receber o estímulo térmico. Em (c) o instante em que os elétrons recebem a energia do estímulo térmico e se difundem até a banda de condução e poderá ocorrer a recombinação com o buraco preso na armadilha R, emitindo luz.

4.3.2.1. Modelos TL

A recaptura dos elétrons nos centros luminescentes é o principal requisito para a ocorrência do fenômeno TL. Do ponto de vista matemático, sabendo-se que a probabilidade de captura e liberação é proporcional ao fator de escape, a variação do número de buracos aprisionados (m) em relação ao tempo é proporcional ao produto entre (m) e o número de elétrons livres na banda de condução (n_c). Sendo n o número de elétrons capturados, a variação de n com o tempo é dada por (FURETTA, 2003; McKEEVER, 1988):

$$-\frac{dn}{dt} = np - n_c(N - n)A_n, \quad (4.4)$$

$$p = s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (4.5)$$

onde p é probabilidade que o elétron tem de “escapar” dessas armadilhas, N é o número de armadilhas e A_n é a probabilidade de o elétron ser recapturado, sendo descrita em termos da energia do mesmo. Para que se possa encontrar a intensidade (I) de luz produzida no processo TL algumas considerações devem ser feitas. Em primeiro lugar, deve-se definir a probabilidade de recombinação como A_m . Sendo assim (FURETTA, 2003; McKEEVER, 1988):

$$I = -\frac{dm}{dt} = mA_m n_c. \quad (4.6)$$

A neutralidade das cargas é dada por m , e nada mais é do que a soma entre o número de elétrons capturados (n) e o número de elétrons livres na banda de condução (n_c) (FURETTA, 2003; McKEEVER, 1988):

$$m = n + n_c. \quad (4.7)$$

De acordo com a Equação 4.7, a variação temporal do número de buracos aprisionados é dada por (FURETTA, 2003; McKEEVER, 1988):

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt}. \quad (4.8)$$

Substituindo as Equações 4.4 e 4.6 na 4.8, tem-se que (FURETTA, 2003; McKEEVER, 1988):

$$\frac{dn_c}{dt} = s n e^{(-E/kT)} - n_c [(N - n)A_n + mA_m]. \quad (4.9)$$

Esse modelo foi proposto por Adirovich (1956), através de um conjunto de equações diferenciais que descrevem o caminho dos elétrons entre as armadilhas e os centros de recombinações no processo de emissão de luz em um cristal (McKEEVER, 1988). O estímulo térmico faz com que exista um tráfego de portadores de carga entre os centros de captura e a banda de condução.

Uma importante suposição que pode ser feita é a suposição de *quase-equilíbrio* (QE), a qual considera que os elétrons livres na banda de condução se locomovem com movimento quase estacionário e que os elétrons e buracos são produzidos em pares durante a irradiação (McKEEVER, 1988). Sendo assim, para a neutralidade das cargas tem-se (FURETTA, 2003; McKEEVER, 1988):

$$n_c + n = m. \quad (4.10)$$

Admitindo-se que:

$$n_c \approx 0 \text{ e } n \approx m \rightarrow \frac{dn_c}{dt} \approx 0 \quad (4.11)$$

Forma-se:

$$n_c = \frac{sn e^{(-E/kT)}}{(N-n)A_n + mA_m} \quad (4.12)$$

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} \approx -\frac{dn}{dt} = \frac{mA_m n s e^{(-E/kT)}}{(N-n)A_n + mA_m}. \quad (4.13)$$

A Equação 4.13 dá a intensidade da luz produzida no processo que envolve a captura dos portadores de carga como função da temperatura e do número de elétrons capturados, n_c . Percebe-se ainda, que a temperatura na qual ocorre o pico de intensidade TL está relacionada ao número de armadilhas e ao número de elétrons aprisionados. Em contrapartida, quanto maior a probabilidade de o elétron ser capturado menor a intensidade do processo TL, a menos que a temperatura seja muito maior que E .

Outras aproximações que podem ser consideradas, gerando novas características para o modelo em questão e simplificando as contas sem, no entanto, perder o foco no caráter quantitativo da abordagem aqui apresentada. Basicamente, suas aproximações podem ser feitas para tratar as Equações 4.12 e 4.13: i) o número de portadores de carga na banda de condução é sempre muito maior que o número de elétrons aprisionados, ou seja, $n_c \ll n$; ii) a variação temporal do número de elétrons na banda de condução é muito menor que a variação temporal do número de elétrons capturados, isto é, $\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt}$. A partir dessas condições, tem-se que (FURETTA, 2003; McKEEVER, 1988):

$$mA_m \gg A_n(N-n), \quad (4.14)$$

e, dessa forma, a intensidade é dada por:

$$I = -\frac{dn}{dt} = s n \exp\left(\frac{-E}{kT}\right). \quad (4.15)$$

Observe que a taxa de esvaziamento varia com a primeira potência do número de elétrons aprisionados. Se for feita a integração da Equação 4.15 no intervalo de temperatura de T_0 a um valor T , podemos obter a equação da cinética de primeira ordem:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = sn_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left[-s \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dt\right], \quad (4.16)$$

em que n_0 é o valor inicial de n em T_0 . Como a temperatura usual é aumentada de forma linear em função do tempo, ou seja, $T = T_0 + \beta t$, em que β é a taxa de aquecimento constante e pode ser dada por $\beta = dT/dt$. Substituindo a integração em dt do argumento da segunda exponencial da Equação 4.16 por dT , tem-se (FURETTA, 2003; McKEEVER, 1988):

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = sn_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT\right]. \quad (4.17)$$

A Equação 4.17 nada mais é do que a expressão de Randall e Wilkins (McKEEVER, 1988) para a cinética de primeira ordem. Ela mostra a intensidade TL em função da temperatura absoluta de aquecimento que o material é submetido. A curva representando a variação de $I(T)$ em função de T é representada na Figura 4.9.

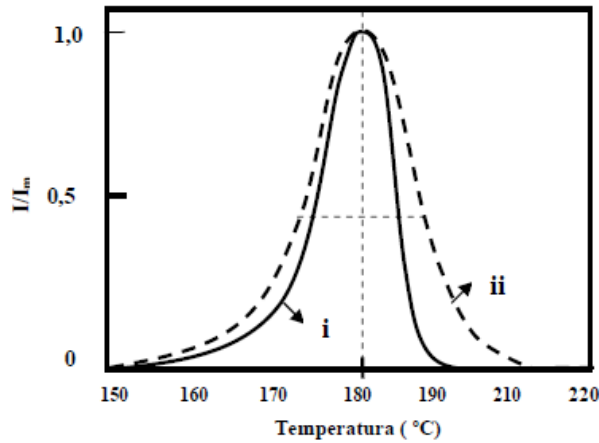


Figura 4.9: Curva de emissão TL calculadas a partir do modelo de: i) Randall-Wilkins para cinética de primeira ordem, e ii) Garlick e Gibson para cinética de segunda ordem (OLIVEIRA, 2005).

No entanto, se for assumido que o principal processo que ocorre é a recaptura dos portadores de carga, caso contrário ao da Equação 4.14, tem-se (FURETTA, 2003; McKEEVER, 1988): $mA_m \ll A_n(N - n)$. Assumindo-se que o número de portadores de carga aprisionados é muito menor que a concentração de centros de captura $n \ll N$, e usando duas hipóteses em que $n \cong m$ e, consequentemente $\frac{dn_c}{dt} \cong \frac{dm}{dt}$, obtém-se:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \left(\frac{sA_m}{NA_n}\right) n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (4.18)$$

No caso em que as probabilidades de recombinação e recaptura são iguais, $A_n = A_m$, então:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{s}{N} n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right). \quad (4.19)$$

Quando a taxa de aquecimento for linear, de forma que $\beta = dT/dt$, a dependência entre I e a variação de n é $I = -\beta \frac{dn}{dt}$, então temos que:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{I}{\beta} = -\frac{s}{\beta N} n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right). \quad (4.20)$$

Resolvendo-se em termos de n e T , a intensidade do pico TL para uma dada temperatura T é (FURETTA, 2003; McKEEVER, 1988):

$$I(T) = -\frac{s}{N} n_0^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[1 + n_0 \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta N} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT \right]^{-2}. \quad (4.21)$$

A Equação 4.21 é a expressão de Garlick e Gibson (McKEEVER, 1988) para a cinética de segunda ordem e mostra que, em ambos os casos, cinéticas de primeira e segunda ordens, a intensidade dos picos TL é governada pelo termo $\exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$, o que mostra que a mesma está relacionada à probabilidade que um elétron tem de escapar da armadilha.

Por estar relacionada ao aumento na probabilidade de recaptura, em relação ao caso de primeira ordem, espera-se que a curva de segunda ordem mostre uma maior intensidade TL ao longo da segunda metade do pico. Isto é facilmente observado na curva da Figura 4.9. Devido ao decaimento linear em termos de $\exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$, pode-se ver que a curva que representa a Equação 4.17, cinética de primeira ordem, é assimétrica, ao contrário do que ocorre com a curva que representa a cinética de segunda ordem, Equação 4.21. Essas mesmas equações podem ser generalizadas para uma cinética de ordem qualquer, considerando-se que a curva $I(T)$ pode ser escrita em termos de n^b , onde b é um número inteiro qualquer:

$$I = n^b \frac{s}{N} n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad (4.22)$$

de forma que, seguindo um caminho análogo ao percorrido para se obter as curvas de cinética de primeira e segunda ordens, tem-se (FURETTA, 2003; McKEEVER, 1988):

$$I(T) = -s''n_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[1 + \frac{b-1}{\beta} s'' \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT \right]^{\frac{b}{b-1}}, \quad (4.23)$$

em que $s'' = s' n_0^{(b-1)}$. Este caso, cinética de ordem geral, é utilizado quando as expressões para cinéticas de primeira e segunda ordem não são satisfeitas. A simetria ou não da curva que representa o pico TL dependerá da ordem a ser utilizada na expressão.

4.3.3. Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)

A OSL e a TL apresentam mecanismos eletrônicos bastante similares mudando apenas o tipo de estímulo e pode ser explicada também através da teoria de bandas (exposto na seção **Erro! Fonte de referência não encontrada.**). A técnica OSL possui algumas vantagens (BØTTER-JENSEN *et al*, 2003; MCKEEVER, 2001): possibilidade de medida próximo da temperatura ambiente, sendo um método menos destrutivo e potencialmente mais sensível do que a TL; seu sinal pode ser medido muitas vezes em uma mesma amostra, sendo que uma medida TL envolve perda total do sinal; e, o sinal TL, em geral, pode ser medido depois das leituras OSL para a mesma amostra.

Essa técnica também possui vários modos de estimulação e coleta da luz emitida. Os principais deles são os modos contínuo (CW-OSL) e o pulsado (POSL). No CW-OSL, são mantidos fixos a intensidade e o comprimento de onda da fonte de estímulo luminoso. Assim, a amostra previamente irradiada é estimulada com a fonte de luz de forma constante e a leitura é realizada simultaneamente. Já o POSL fornece um modo adicional de distinção entre a luz de estímulo e o sinal OSL emitido pela amostra. Neste, a amostra já irradiada é estimulada com pulsos de luz e a luminescência emitida pela amostra é captada logo após os pulsos, não durante eles. A não captação do sinal luminoso emitido pela amostra irradiada durante os pulsos, pode prevenir problemas da discriminação entre a intensa luz que está estimulando a amostra e a luz que está sendo emitida pela amostra irradiada mais fraca. (BØTTER-JENSEN *et al*, 2003) Na Figura 4.10 mostra a ilustração gráfica entre a intensidade do fluxo de fótons ($\Phi(t)$) e o tempo de estímulo para cada configuração descrita acima

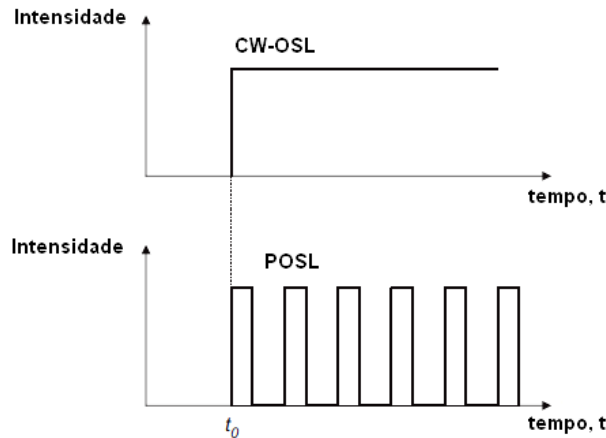


Figura 4.10: Ilustração gráfica dos modos mais comuns de estimulação utilizados em medidas de OSL.
(Adaptado de BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003)

4.3.3.1. Modelo OSL

Para o caso da OSL, a probabilidade, $p(E)$, que os elétrons (ou buracos) do material, que se encontram aprisionados em níveis da banda proibida, tem de escaparem dessas armadilhas através de um estímulo óptico é dada por (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003):

$$p(E) = \Phi \cdot \sigma(E), \quad (4.24)$$

em que: $\sigma(E)$ é seção de choque de fotoionização para o elétron no estado metaestável em função da energia dos fótons da luz de estímulo e Φ é o fluxo de fótons. Essa equação é dependente da forma de estimulação da amostra, CW-OSL ou POSL. No caso específico da POSL, em que o estímulo ocorre numa certa periodicidade, intercalado pela recepção do sinal OSL no sistema de detecção, ou seja (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003):

$$\Phi(t) = \Phi_0, \quad \text{para } t_0 < t < t_0 + \Delta t \quad (4.25)$$

e

$$\Phi(t) = 0, \quad \text{para } t_0 + \Delta t < t < t_0 + \tau, \quad (4.26)$$

sendo τ o período entre estímulos. O uso da POSL, associado ao conhecimento prévio do comportamento da curva OSL de um determinado material, favorece a releitura confiável dos dosímetros, o que se apresenta como vantagem em relação ao uso da técnica TL. A Figura 4.10 mostra a ilustração gráfica entre a intensidade ($\Phi(t)$) e o tempo de estímulo para cada configuração descrita acima.

Diversos modelos podem ser utilizados para a explicação matemática do mecanismo OSL, porém aqui será feita a abordagem do modelo mais simples, o *one-trap/one-center* (BØTTER-JENSEN *et al*, 2003). Esse modelo simplificado leva consideração que há apenas um tipo de armadilha de elétron, assim como um único tipo de armadilha de buraco, sendo estas últimas consideradas também como centros de recombinação. Além de considerar que todas as recombinações dão origem a emissões de luz. Salientando que em modelos mais realistas há inserção de armadilhas mais profundas que podem atuar como competidoras em relação ao processo de recombinação. Ou ainda, inserção de armadilhas mais rasas, mais próximas à banda de condução, que também competem com o processo de recombinação. E, por último, podem haver inserções de centros de recombinações em que não ocorrem emissão luminosa. (*ibid.*)

Para realizar a explicação desse modelo, se faz necessário usar o conhecimento prévio acerca do modelo de cinética de primeira ordem comentado anteriormente (Seção 4.3.2.1.). Para isso vamos a supor também a condição de *quase-equilíbrio (QE)*, considerando que: $n_c + n = m$ e as variações nos valores de n e m em função do tempo podem ser representadas pelas Equações 4.4 e 4.6. Assim, se fizermos as mesmas considerações que as usadas no modelo de cinética de primeira ordem, temos que (McKEEVER, 1988):

$$-\frac{dn}{dt} = np \quad (4.27)$$

Logo:

$$n = n_0 e^{-\sigma \Phi t}, \quad (4.28)$$

em que n_0 é a quantidade inicial de portadores de carga aprisionados e σ é a seção de choque de fotoionização. Sendo assim, a intensidade OSL pode ser dada por (*ibid.*):

$$I(t) \propto \left| \frac{dn}{dt} \right| = np = n_0 \sigma \Phi e^{-\sigma \Phi t}, \quad (4.29)$$

A Equação 4.29, mostra que o sinal OSL é um decaimento exponencial simples que ocorre quando uma luz de estimulação de intensidade constante é aplicada ao material previamente irradiado (*ibid.*). Na prática, o sinal OSL dificilmente se apresenta com esta característica, visto que o modelo é simplificado. Porém, podemos considerar o modelo como válido no que se refere a uma descrição aproximada da variação do

sinal OSL com o tempo. Para uma formulação matemática mais precisa, deve-se levar em consideração a existência de diversos níveis de energia localizados na banda proibida e vários centros de recombinação.

4.3.4. Dosímetros TL/OSL

Detectores termoluminescentes (TLD) são bastante populares devido a diversas propriedades como baixo custo, simplicidade de produção, a durabilidade, a linearidade de resposta, baixo limite de detecção e reutilização (d'ERRICO & BOS, 2004). Estes são largamente empregados em dosimetria pessoal, dosimetria de procedimentos médicos (radiologia e radioterapia), dosimetria ambiental e industrial (OKUNO & YOSHIMURA, 2010). Diversos materiais são atualmente utilizados como TLD, destacando-se os baseados em LiF com uma variedade de impurezas, tais como Mg, Ti, Cu e P; o CaF₂ natural ou produzido com impurezas; e o CaSO₄:Dy (*ibid.*). Na Tabela 4.1 são ilustradas as características de alguns dos TLD's comerciais mais comuns.

Tabela 4.1: Principais características dos TLD's comerciais comuns. Adaptado de (McKEEVER, 1985).

Características	LiF:Mg,Ti	CaSO ₄ :Dy	Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	CaF ₂ :Dy	LiF:Mg,Cu,P
Pico de emissão (°C)	210	220	210	200 a 400	232
Z_{eff}	8,1	15,3	7,4	16,3	8,1
Sensibilidade Relativa	1	30	0,4	16	25
Intervalo de Linearidade	50 mGy – 1 Gy	1 mGy – 30 Gy	10 mGy – 3 Gy	1 mGy – 10 Gy	1 mGy – 10 Gy
Nível de Saturação	10 ³ Gy	10 ³ Gy	3 · 10 ⁴ Gy	10 ³ Gy	10 ² Gy

Os detectores do tipo OSL (OSLD, do inglês *optically stimulated luminescence detector*) apresentam algumas vantagens em relação aos TLD, tais como a possibilidade de realização da medida próximo da temperatura ambiente e a releitura do seu sinal por várias vezes em uma mesma amostra, caso se faça uso de OSL pulsada (POSL) (AKSELROD & MCKEEVER, 1999), enquanto que nas medidas TL o sinal, em geral, é perdido depois da primeira leitura (BØTTER-JENSEN *et al*, 2003; MCKEEVER, 2001). Em alguns casos também é possível obter o sinal TL novamente através fenômeno da termoluminescência fototransferida, mas restrito a doses mais altas devido

a presença de dose residual acumulada nos detectores após muitos ciclos de exposição e leitura (SAS-BIENIARZ *et al.* 2014). Apesar das vantagens observadas nos OSLD, também ainda há um número limitado de materiais aplicados comercialmente, destacando-se o bastante estudado $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011; MCKEEVER e MOSCOVITCH, 2003) e o BeO (JAHN *et al.* 2013). Além disso, por se basear em um sistema com estímulo óptico, os materiais OSLD são sensíveis a luz tornando-se sua principal desvantagem.

A escolha de um dosímetro TL/OSL deve levar em consideração fatores como proporcionalidade entre a luz emitida pelos materiais e a dose de radiação ao quais foram expostos, facilidade de produção, as necessidades de aplicação em questão e as limitações apresentadas por cada material disponível (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). O processo de absorção energética, por exemplo, em cada tipo de material depende do tipo e da energia da radiação que está sendo incidida. No caso de irradiação com partículas carregadas, além do processo de excitação eletrônica, em geral tem-se o aumento do número de defeitos criados por deslocamento de átomos. Já no caso de irradiação com nêutrons, o que prevalece são as reações nucleares, que dependem da seção de choque dos elementos componentes do material.

Para o caso de nêutrons, a sua falta de carga elétrica dificulta sua detecção, seja através de TLD ou OSLD. Seu sinal TL/OSL só pode ser gerado através das interações do material com partículas secundárias produzidas por interações dentro do material. Há também problemas quanto ao cálculo da dose (FELLINGER *et al.*, 1991; GIBSON, 1986) e sua probabilidade de interação (σ) está fortemente relacionada com a seção de choque que os materiais apresentam. Por exemplo, o absorvedor de nêutrons mais importante é ^{10}B , que apresenta uma alta seção de choque para nêutrons térmicos e é muito usado em hastes de controle ou como um aditivo de água de refrigeração em reatores nucleares (*ibid.*). Devido às especificidades em termos de seção de choque para as interações, a detecção de nêutrons, para uma ampla faixa energética destas partículas, apresenta-se como um grande desafio atual (d'ERRICO, LUSZIK-BHADRA e LAHAYE, 2003; DI FULVIO *et al.*, 2013). Um dosímetro ideal para nêutrons deve apresentar algumas características importantes, tais como: insensibilidade a fótons ou radiação beta, não ser afetado pelas condições ambientais; além das outras características citadas para os TLD e OSLD em geral (ZAMBONI, 2007). Atualmente as principais formas de detecção de nêutrons são através de dosímetros do seguinte tipo:

emulsão fotográfica, TLD's com os dosímetros albedo, detectores de traços nucleares no estado sólido (SSNTD) e detectores de bolhas (*ibid.*).

No caso dos dosímetros albedo o princípio de funcionamento se baseia no fato de que o corpo humano funciona como um moderador de nêutrons rápidos, que será detectado por um material sensível a nêutrons térmicos após essa moderação (*ibid.*). Para isso, em geral, há um sistema que contém cristais de ${}^6\text{LiF}$, os quais são altamente sensíveis aos nêutrons lentos que são refletidos pelo usuário. Neste caso, é incorporado um par de detectores, um deles sensível a nêutron (contendo ${}^6\text{LiF}$) e fótons e outro sensível somente a fótons, (contendo ${}^7\text{LiF}$) (d'ERRICO & BOS, 2004). Para se determinar a contribuição dos nêutrons lentos no sinal TL é necessário fazer a subtração a intensidade TL do par de detectores. A subtração nos dá uma contribuição confiável em relação a proporção da dose de nêutrons.

As emulsões fotográficas são a versão de dosímetros menos eficientes para nêutrons, pois são bastante sensíveis a fótons (ZAMBONI, 2007). Elas, em geral, são enriquecidas com materiais hidrogenados. E os SSNTD (do inglês, *Solid State Neutron Track Detectors*) em geral utilizam materiais policarbonatos, tal como os detectores CR-39 (do inglês, *Columbia Resin* número 39) que sofrem danos a exposição de nêutrons deixando traços no material (*ibid.*). O CR-39 é sensível a nêutrons rápidos, sendo assim necessária a utilização de materiais compostos de ${}^{10}\text{B}$ e ${}^6\text{Li}$ para a detecção dos nêutrons de menor energia (*ibid.*).

Os detectores de bolhas são emulsões que tem seu princípio de funcionamento baseado nas interações secundárias, com transferência de energia cinética pelas partículas carregadas. Essas interações geram íons no interior da emulsão, fazendo com que fique em estado metaestável, com produção de bolhas visíveis de alguns micrométricos (DI FULVIO *et al.*, 2013; d'ERRICO, 2001). Eles são utilizados no intervalo de 100 keV a 10 MeV.

5. Materiais e Métodos

No presente capítulo é feita a descrição dos materiais utilizados, métodos de preparação e procedimentos de medição, como: medidas de análise térmica (TGA/DTA) e difração de raios X (DRX), a fim de realizar a caracterização estrutural e determinar as melhores condições de síntese; além de medidas para o estudo das propriedades ópticas através da termoluminescência (TL), luminescência opticamente estimulada (OSL) e fotoluminescência.

A produção das amostras e as medições foram realizadas em três lugares distintos: no Departamento de Física (DFI), da Universidade Federal de Sergipe (UFS); no Departamento de Radiologia Terapêutica da Escola de Medicina, na Universidade de Yale; e no Laboratório de Metrologia das Radiações (LMR) e Laboratório de Materiais Dosimétricos (LMD) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

5.1. Materiais Utilizados

No processo de preparação das amostras pelos métodos sol-gel proteico (SGP) e Pechini (MP), os materiais utilizados estão dispostos na Tabela 5.1. Vale ressaltar que todos os materiais foram utilizados tal como recebidos.

Tabela 5.1: Tabela de reagentes e materiais utilizados.

Reagentes	Fórmula	Pureza	Fabricante
Ácido Bórico	H_3BO_3	99,5%	Neon
Óxido de Magnésio	MgO	98%	Sigma-Aldrich
Nitrato de Lítio	LiNO_3	95%	Dinâmica Química Contemporânea
Óxido de Disprósio	Dy_2O_3	99,9%	Sigma-Aldrich
Nitrato de Manganês	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma-Aldrich
Nitrato de Cério III Hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Neon
Óxido de Cério	Ce_2O_3	99,9%	Sigma-Aldrich
Óxido de Európio	Eu_2O_3	99%	Sigma-Aldrich
Carbonato de Lítio	Li_2CO_3	99%	Sigma-Aldrich
Nitrato de Alumínio Não hidratado P.A.	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98%	Vetec Química Fina
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	99,5%	Neon
Ácido Cítrico Anidro P.A.	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5%	Vetec Química Fina
Gelatina sem sabor	—	—	Royal/Sigma-Aldrich
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	—	Dinâmica Química Contemporânea
Teflon®	$(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	—	DuPoint

5.2. Produção das amostras

5.2.1. MBO

Para a produção de MBO pela rota SGP (MBO-SGP), utilizou-se ácido bórico e óxido de magnésio, como reagentes, e a gelatina como precursor orgânico. Primeiramente foram feitas soluções aquosas com concentração de 0,25 mol/L para cada um dos reagentes separadamente, com adição de 0,5 g de gelatina a cada uma

grama de reagente. A primeira solução continha: 0,045 L de água destilada, 0,449 g de óxido de magnésio, e 0,224 g de gelatina. A segunda solução: 0,045 L de água destilada, 2,755 g de ácido bórico, e 1,377 g de gelatina. Os ingredientes foram completamente dissolvidos, sob agitação contínua a uma temperatura constante de ~70 °C. Em seguida, quantidades apropriadas de soluções foram misturadas de modo que a estequiometria dos reagentes dissolvidos produziria um grama de produto final.

Na produção de MBO pelo MP (MBO-MP), utilizou-se ácido bórico e óxido de magnésio, como reagentes, o ácido cítrico como agente quelante e de etilenoglicol como co-solvente. Tal como realizado para a produção por SGP, foram feitas soluções aquosas separadas para cada reagente, de modo que a estequiometria dos reagentes dissolvidos produziria um grama de produto final. A primeira solução continha: 0,225 g de óxido de magnésio, 1,610 g de ácido cítrico, e 1,070 g de etilenoglicol. A segunda solução: 1,377 g de ácido bórico, 4,820 g de ácido cítrico, e 3,210 g de etilenoglicol. Os ingredientes foram completamente dissolvidos, sob agitação contínua a uma temperatura constante de ~70 °C, em seguida, as soluções precursoras foram misturadas.

5.2.2. LBO

Para a produção de LBO pela rota SGP (LBO-SGP), utilizou-se os mesmos procedimentos adotados para produção do MBO-SGP, diferenciando-se pelos reagentes usados: ácido bórico e de nitrato de lítio. A primeira solução continha: 0,024 L de água destilada, 0,815 g de nitrato de lítio, e 0,408 g de gelatina. A segunda: 0,024 L de água destilada, 1,461 g de ácido bórico, e 0,731 g de gelatina.

Já na produção de LBO pelo MP (LBO-MP), os procedimentos também foram semelhantes ao usados para o MBO-MP, com ácido bórico e nitrato de lítio como reagentes. A primeira solução continha: 0,815 g de nitrato de lítio, 1,700 g de ácido cítrico, e 1,140 g de etilenoglicol; e a segunda: 1,462 g de ácido bórico, 5,110 g de ácido cítrico e 3,410 g de etilenoglicol. Os ingredientes foram completamente dissolvidos, sob agitação contínua a uma temperatura constante de ~70 °C, em seguida, as soluções precursoras foram misturadas.

5.2.3. Dopagem, co-dopagem e enriquecimento

Para a preparação das amostras dopadas, foram seguidos os mesmos passos descritos anteriormente, respeitando suas proporções estequiométricas. Para realização da dopagem, foram adicionados os reagentes àqueles de partida para ambos os métodos, conforme Tabela 5.2. A proporção dos dopantes foi de 0,1 a 0,5% em relação a massa total da amostra (MBO ou LBO). Também foi realizada um co-dopagem na proporção de 0,1% da massa total da amostra de MBO e a mesma porcentagem foi colocada nas amostras de LBO como excesso de fonte de Li. Também foram preparadas amostras substituindo ácido bórico comum, reagente precursor para fornecimento da presença do átomo de boro na matriz cristalina, pelo ácido bórico que contém ^{10}B , visando a sua aplicação para a dosimetria de nêutrons lentos. Esse último processo foi chamado de enriquecimento da amostra.

Tabela 5.2: Amostras dopadas produzidas pelos métodos: SGP e MP.

Amostra	Representação	Dopagem (%)	Co-dopagem (%)	Adição de Lítio (%)	Método de Produção
$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$	MBO:Ce,Li	0,3	0,1	-	SGP e MP
$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Eu}$	MBO:Eu	0,5	-	-	SGP e MP
$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$	MBO:Dy,Li	0,1	0,1	-	SGP e MP
$\text{Mg}^{10}\text{B}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$	M^{10}BO :Ce,Li	0,5	0,5	-	SGP e MP
$\text{Mg}^{10}\text{B}_4\text{O}_7\text{:Eu}$	M^{10}BO :Eu	0,5	-	-	SGP e MP
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Dy}$	LBO:Dy	0,1	-	0,1	SGP – Nitrato SGP - Carbonato
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Mn}$	LBO:Dy,Mn	0,1	0,1	-	SGP

5.3. Tratamento térmico das amostras

Tanto no SGP quanto no MP usados na produção das amostras, quando as soluções precursoras eram misturadas, obtinha-se a solução final de cada amostra. Essa solução final era mantida a $\sim 70^\circ\text{C}$ sob agitação constante. Em seguida, era aquecida em 200°C por 1 h para evaporação da água em excesso para formação do gel (SGP) ou resina (MP). Em seguida passavam por uma secagem em uma estufa a 100°C por 24 h. Depois de secas, era feita uma pré-calcinação a 300°C por 1 h, para eliminar parte da matéria orgânica existente. Posteriormente, foram realizadas calcinações em diferentes patamares de temperatura, ver Tabela 5.3. Os procedimentos de produção foram exemplificados através dos fluxogramas ilustrados na Figura 5.1.

A calcinação das amostras ocorreu, em sua maioria, em fornos elétricos tipo mufla, da marca EDG-1800, pertencente ao LFM/UFS, com potência de 1700 W, tensão de 110/220 V e corrente elétrica de 15,4/7,7 A, cobrindo uma faixa de temperatura de 30 a 1200 °C. O controlador de temperatura do forno é modelo EDG3P-S, podendo programar até 3 patamares diferentes de temperatura. Foi utilizada uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min até atingir a temperatura desejada e taxa de resfriamento livre.

Tabela 5.3: Patamares de calcinação das amostras em seus métodos de produção: SGP e MP.

	MBO	LBO
SGP	600 °C/2 h	500 °C/2 h
e	700 °C/2 h	550 °C/2 h
MP	800 °C/2 h	600 °C/2 h
	900 °C/2 h – apenas no SGP	

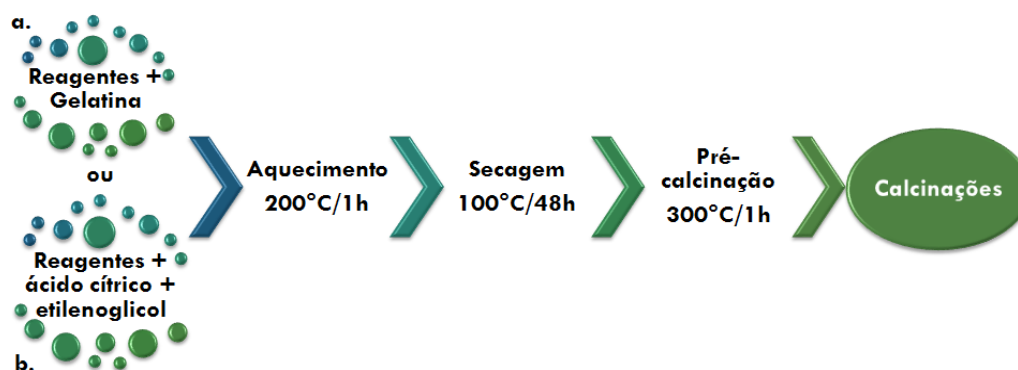


Figura 5.1: Fluxograma do processo de produção das amostras: a. pelo método Sol-gel Proteico (SGP); e em b. pelo Método Pechini (MP).

Ainda foi utilizado o forno da marca *Thermolyne 47900*, pertencente ao Departamento de Radiologia Terapêutica da Universidade de Yale, também com controle de temperatura, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento livre. Para verificar se as temperaturas desejadas estavam de acordo com as temperaturas reais no interior dos fornos, foi utilizado um termômetro da marca *Omegatemp*. Também foi usado outro termômetro *Vulcan 3-550 PD*, da marca *NeyTech*, com potência de 1300 W, tensão de 110 V, cobrindo uma faixa de temperatura de 30 a 1000 °C e controlador de temperatura podendo programar até 3 patamares diferentes, pertencente ao Laboratório de Materiais Dosimétricos (LMD) do IPEN.

5.4. Procedimento de Lavagem das Amostras com Peróxido de Hidrogênio

É sabido que os métodos utilizados para a produção das amostras no presente trabalho estão associados com o uso de reagentes precursores ricos em matéria orgânica, ricos em carbono. Assim sendo, há grande possibilidade de, no processo de calcinação das amostras, ficarem resíduos de carbono na estrutura cristalina do material, fornecendo a amostra uma possível coloração escurecida. Essa coloração mais escurecida pode resultar em auto absorções de sinal luminoso durante a realização de medidas ópticas, o que não é desejável. No presente trabalho, como pode ser visto na Figura 5.2, as amostras apresentam uma impressão de coloração bastante escurecida. Sendo assim, é desejável realizar um procedimento de lavagem a fim de fornecer as amostras uma impressão de coloração mais próximo do branco e tentar eliminar a possível presença dos átomos de carbono presentes.

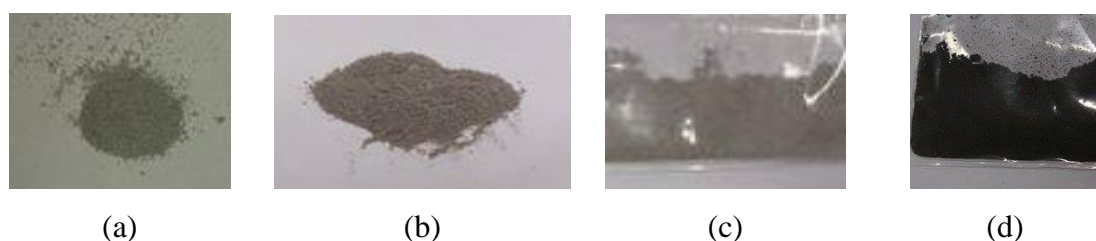


Figura 5.2: Impressão de coloração das amostras pós a calcinação. (a) MBO-MP; (b) MBO-SGP, (c) LBO-MP; (d) LBO-SGP.

Foi feito nas amostras, então, um procedimento de lavagem utilizando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), conhecido também como água oxigenada. A escolha dessa solução se deu pelo fato de que este é um dos oxidantes mais versáteis, que quando decomposto, resulta em gás carbônico (CO_2) e água (H_2O) através de uma reação de oxidação (MATTOS *et al.*, 2002).

Para isso, a amostra calcinada foi misturada com uma solução de água destilada e peróxido de hidrogênio, na proporção de 1 ml de água destilada para 1 ml de peróxido de hidrogênio. A solução foi mantida sob constante agitação e aquecimento em torno de $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante a primeira hora ou até que a solução ficasse transparente. Em seguida, a solução foi deixada para secar, a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Com o material seco, Figura 5.3, foi realizada uma medida de DRX, uma nova calcinação do material e, novamente, DRX para comprovar a estrutura cristalina.



Figura 5.3: Amostra do LBO-MP seca, após a lavagem utilizando peróxido de hidrogênio.

5.5. Produção das Pastilhas

Para produção das pastilhas, após a calcinação, o pó foi macerado e teve seus grãos selecionados em tamanhos de 100 a 400 *mesh* (de 180 a 37 μm), afim de se realizar uma investigação dosimétrica baseada no tamanho dos grãos da amostra. Com as amostras selecionadas, foi adicionado o Teflon® para auxiliar na aglutinação, oferecer maior resistência e coesão às pastilhas. A homogeneização das amostras com o Teflon® se deu em temperatura ambiente com auxílio de um almofariz e pistilo e na proporção de 1:1 de massa da amostra e a massa de Teflon®. Em seguida, foram pesadas alíquotas de $0,04 \pm 0,01$ g para cada pastilha em uma balança manual, Figura 5.5(a), colocadas em um pastilhador e prensadas com pressa uniaxial com pressão de 3 MegaPond, Figura 5.5(b).

Visto que o ponto de fusão do Teflon é em torno de 340 °C (D'AMORIM *et al.*, 2013), as pastilhas foram sinterizadas a 300 °C por 30 minutos, e na sequência, em 400 °C por 1,5 horas, seguindo a descrição de trabalhos anteriores (D'AMORIM *et al.*, 2013). Para tal, as pastilhas foram colocadas em placas de alumínio, Figura 5.5(c), formando uma espécie de sanduíche, evitando possíveis deformações durante o aquecimento. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto e resfriamento livre.

5.6. Tratamento Térmico de Reutilização das pastilhas

Os tratamentos térmicos empregados para a reutilização das pastilhas foram de 400 °C por 1 hora no forno 671 IRD/CNEN, pertencente à GMR-IPEN, em atmosfera aberta e dispostas em placas de alumínio. As pastilhas eram colocadas no forno já pré-aquecido até a temperatura adequada para o tratamento e lá permaneciam pelo período desejado. Em seguida, as pastilhas eram resfriadas rapidamente, sendo retiradas do

forno e colocadas sob uma chapa metálica espessa com o intuito de dispersar rapidamente o calor.

5.7. Sistemas de Irradiação

5.7.1. Irradiação com Beta

As irradiações beta foram realizadas com as fontes de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ pertencentes à leitora TL/OSL Risø, pertencente ao Laboratório de Metrologia das Radiações (LMR-GMR-IPEN), Figura 5.4. Tal fonte é acoplada à leitora e possui uma taxa de dose absorvida de 0,1 Gy/s e atividade de 10,7 MBq de acordo com o certificado de calibração do instrumento (junho/2010).

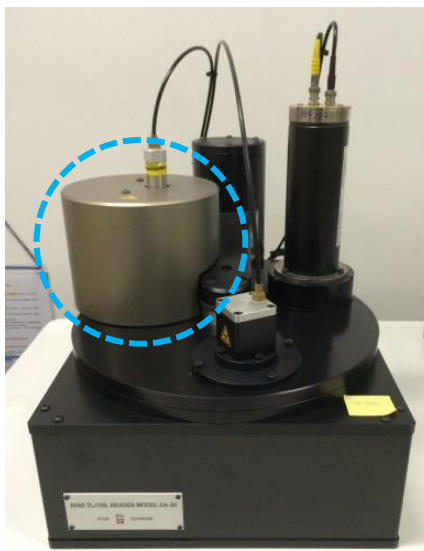


Figura 5.4: Leitora TL/OSL Risø com fonte de radiação beta $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ acoplada, circulada.

5.7.2. Irradiação com Nêutron

As irradiações com nêutrons foram realizadas com uma fonte de $^{241}\text{Am}+\text{Be}$, modelo AMNK128-AMNK200 pertencentes ao GMR-IPEN. A fonte apresenta uma taxa de emissão de nêutrons $2,464 \cdot 10^6$ por segundo. Amostras foram dispostas em uma esfera de Bonner, de modo a terem amostras interagindo diretamente com a fonte de nêutrons, com nêutrons mais rápidos, Figura 5.5(a); e, amostras que interagem com nêutrons termalizados, Figura 5.5(b).

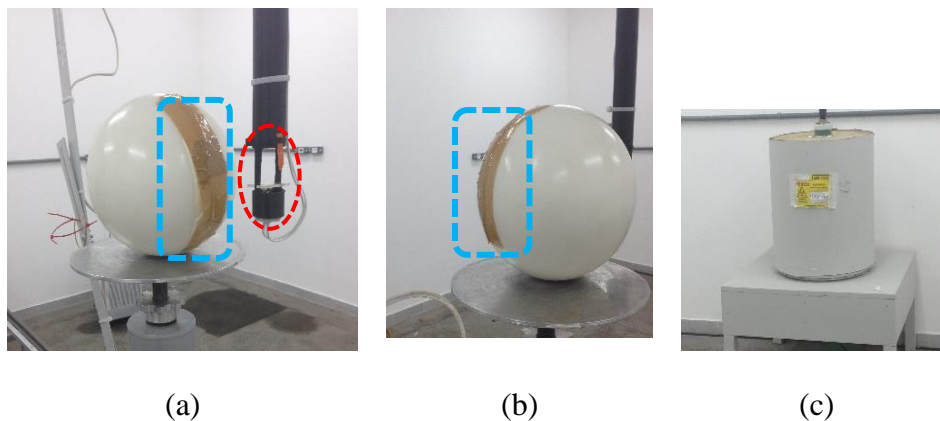


Figura 5.5: Aparato para disposição das amostras para irradiação: (a) Amostras em frente a fonte, retângulo azul, com a fonte exposta na parte circulado em vermelho; (b) Amostras dispostas atrás da esfera de Bonner para interação com nêutrons termalizados, retângulo azul. (c) Fonte de Am+Be do LCI-GMR-IPEN.

5.7.3. Irradiação com Gama

As irradiações gama foram realizadas no irradiador de teleterapia Ceasa-Gammatron, pertencente ao Laboratório de Calibração de Instrumentos (LCI) do GMR-IPEN. Esse irradiador é constituído de uma única fonte gama (γ) de Césio – 137, instalada em seu interior, Figura 5.6, com uma taxa de dose de aproximadamente 0,33 mGy/s.

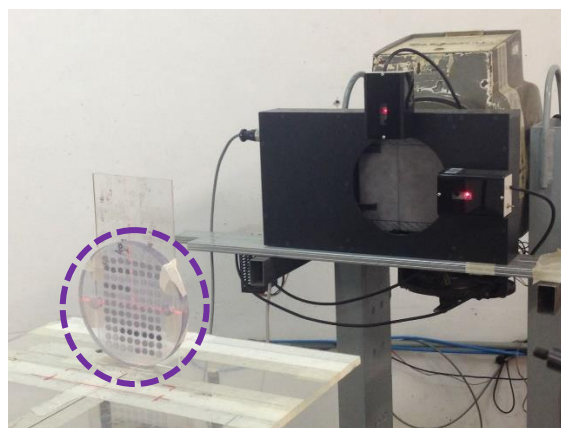


Figura 5.6: Irradiador Ceasa-Gammatron, com fonte gama ^{137}Cs do LCI-GMR-IPEN com amostras dispostas em suporte de PMMA, circulado em roxo, à sua frente a 1 metro de distância.

Para essa irradiação, as pastilhas eram colocadas em suportes de polimetilmetacrilato (PMMA), cobertos com placas também de PMMA de 1 mm de espessura, a fim de garantir as condições de equilíbrio eletrônico. Depois das

irradiações, os suportes eram cobertos com papel alumínio para evitar contato com a luz e uma possível perda de sinal TL/OSL.

5.7.4. Irradiação com Raios X

Foram realizadas no equipamento de Raios X, na qualidade do feixe para radiodiagnóstico, com feixes padrões de radiação X de 50 a 150 kV. Para as medidas do presente trabalho, foram utilizados feixes diretos de radiação X, com RDR 10, operando com 150 kV e 20 mA, com uma camada semi-redutora de 6,57 mm de alumínio, uma filtração de 4,2 mm de alumínio, taxa kerma no ar de 115 mGy/min e campo circular de 12 x 12 cm a 1 metro de distância entre as amostras e o tubo de raios X. Todo o sistema para a medição é automatizado, sendo controlado via controlador disposto na ante-sala do equipamento de raios X, Figura 5.7. Nele, pode-se ajustar a voltagem e a corrente elétrica do tubo de raios X. A amostra foi deixada para ser irradiada seguindo a seguinte equação para determinar o tempo de exposição das amostras:

$$\text{Tempo de exposição (minutos)} = \frac{\text{Taxa desejada (mGy)} / 60}{2 \times \text{Taxa do Equipamento}}$$

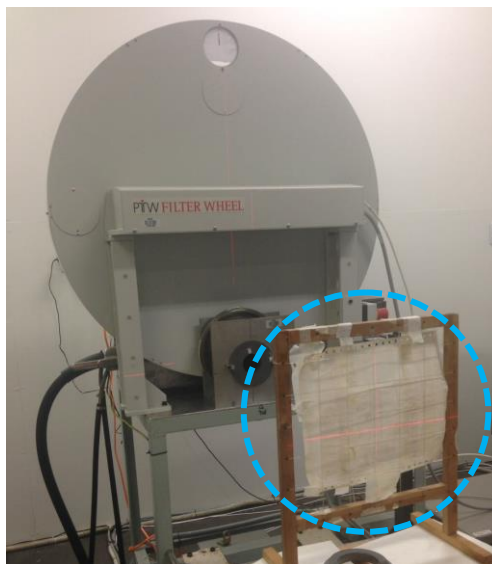


Figura 5.7: Equipamento de Raios X com as amostras dispostas a 1 m de distância, circuladas em azul.

5.8. Métodos Analíticos

5.8.1. Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas com alíquotas das amostras produzidas por ambos os métodos. As curvas de DTA e TG foram obtidas com um equipamento TA *Instruments* Modelo SDT 2960, Figura 5.11, com um sistema de TG/DTA simultâneas, usando um fluxo de 100 mL/min de ar sintético (20% de oxigênio puro e 80% de nitrogênio puro) e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Amostras de MBO foram examinadas desde a temperatura ambiente até 1000 °C, temperatura próxima a temperatura de formação registrada na literatura. As de LBO, da temperatura ambiente até 700 °C, acima dessa temperatura as amostras produzidas nesse trabalho, iniciam o processo de fusão.

As curvas de TGA foram expressas em porcentagem de perda de massa; e as de DTA, variação de temperatura entre amostra e a referência *versus* temperatura (em °C).

5.8.2. Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas com amostras em forma de pó, calcinadas em diferentes temperaturas. Seus padrões de DRX foram examinados a fim de identificar a formação das estruturas cristalinas desejadas. As medidas foram realizadas no equipamento Rigaku RINT Ultima Plus 2000/PC, Figura 5.12, usando radiação angular $K\alpha$ Co ($\lambda=1,789010 \text{ \AA}$), proveniente de um tubo operado a 40 kV/40 mA, em um intervalo de 10 a 80°, em modo de varredura contínua à temperatura ambiente. Os padrões de DRX dos diferentes compostos que, eventualmente, poderiam estar presentes nas amostras foram comparados com os obtidos no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), disponível no site Portal da Pesquisa⁴, e/ou com o banco de dados PDF2 (*Powder Diffraction File*).

5.8.3. Termoluminescência (TL) e Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)

As curvas de emissão TL e OSL foram obtidas na Leitora TL/LOE Risø, modelo DA-20, pertencente ao LMR-GMR-IPEN. Esta leitora consiste de um sistema de aquecimento, LEDs (*Light Emitting Diodes*) azuis, verdes e infravermelhos, uma

⁴ Disponível para acesso *on-line* em: www.portaldapesquisa.com.br (Site assinado pela CAPES)

fotomultiplicadora, filtros ópticos, um carrossel com suporte para 48 amostras e fontes de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (emissor beta) e ^{241}Am (emissor alfa) acopladas, Figura 5.13. A fotomultiplicadora do sistema é do tipo bialcalino EMI 9235QB e tem eficiência quântica máxima entre 200 e 400 nm.

O espectro de emissão TL/OSL foi obtido utilizando pastilhas aglutinadas com Teflon®, com 40 mg de massa, 1 mm de espessura e 6 mm de diâmetro. Para as medidas TL, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/s (casos contrários serão especificados), temperatura máxima de 400 °C e tratamento térmico de 400 °C por 1 hora. Já para as medidas de OSL, foram utilizados LED's azuis com emissão em 470 nm, em modo contínuo e o tratamento óptico consistiu de exposição à luz fluorescente branca durante 1 h.

Medidas de reprodutibilidade e homogeneidade das pastilhas foram realizadas para as que apresentaram maior sensibilidade e com granulometria entre 100 e 200 *mesh*: MBO:Dy,Li e MBO:Ce,Li, ambas após passarem pelo procedimento de lavagem com peróxido de hidrogênio e para os dois métodos de produção. Para os testes de reprodutibilidade, foram realizados ciclos de tratamento térmico – irradiação – leitura, repetindo de 3 a 5 vezes para cada lote de amostras. Em seguida, foi calculado o valor médio das leituras (\bar{x}) e seus respectivos desvios padrões (s). Também foram calculados a partir disso, valores de coeficiente de variância ($s\%$), fator de calibração (F_C), fator de sensibilidade (F_S) e a dose mínima detectável média do lote (D_{MM}).

Foram adotados dois critérios de seleção dos dosímetros. Na primeira etapa foram descartados os dosímetros que se encontraram fora dos critérios estabelecidos pela ISO 12794:2000 (ISO 2000), com coeficiente de variância ($s\%$) com valor igual ou maior a 15 %. Já na segunda, foram descartados os que exibiram variância maior que $\bar{x} \pm 1s$.

Foi também realizado estudo dos parâmetros cinéticos com as pastilhas de MBO:Ce,Li, lavadas e sem lavar, por ambos os métodos de produção, através do método do ajuste de curva. Para isso, as curvas TL foram obtidas com as pastilhas irradiadas com 1 Gy de radiação gama de ^{137}Cs (LCI-GMR-IPEN). Para isso, as equações de intensidade TL de primeira e ordem geral foram inseridas no *software Origin 8.0*, visto que o mesmo possui rotina para essas equações. A partir disso, é gerado, pelo programa, uma curva sobreposta a curva experimental e relatando o valor de teste do Chi-

quadrado. Vale ressaltar que as equações e demais variáveis são definidas pelo usuário no programa.

O MAC consiste em um ajuste teórico correspondente a um pico na curva de emissão TL e possibilita estimativa dos valores de energia de ativação (E), fator de frequência (s) e ordem cinética (b) (variáveis definidas na seção de Fundamentação Teórica, item 4.6.1). A curva teórica é gerada usando o modelo de ordem geral, com $b \neq 1$, ou através do modelo de Primeira Ordem, em que $b = 1$. Com o ajuste realizado obtém-se os valores de E , s e b .

As pastilhas também foram irradiadas com uma dose de 0,9 Gy de radiação beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, taxa de aquecimento de 10 °C/s e as curvas de emissão TL foram normalizadas nos gráficos. As curvas experimentais foram ajustadas por curvas teóricas obtidas para os casos de cinética de Primeira Ordem e de Ordem Geral. O melhor ajuste gerou a definição da ordem cinética da curva. Para os casos das amostras lavadas, que apresentam mais de um pico na curva de emissão TL, os mesmos foram separados e analisados individualmente.

Também foram realizados testes de limpeza parcial. Para isso, as amostras eram irradiadas, estimuladas opticamente com LED's azuis por diferentes tempos; e, por fim, eram feitas as leituras TL. Para os testes de aquecimento, as pastilhas eram pré-aquecidas com diferentes temperaturas, em seguida eram realizadas leituras OSL para verificar a influência do pré-aquecimento nas curvas OSL das pastilhas.

5.8.4. Fotoluminescência (PL)

A técnica de fotoluminescência (PL) é utilizada para se obter informações sobre o mecanismo de emissão luminescente de um determinado material, visto que é uma ferramenta analítica, que possibilita a identificação de defeitos e impurezas em um material e a suas características ópticas.

As medidas de PL foram realizadas na região do UV-Vis, utilizando um Espectrofluorímetro ISS PC1 com lâmpada de xenônio de 300 W acoplada a um monocromador de excitação operando no intervalo de 200 a 800 nm com resolução espectral de 8 nm. O espectrofluorímetro é equipado com um monocromador ORIEL com resolução de 4 nm, que foi utilizado para obter o espectro de excitação do material. O monocromador é acoplado, por sua vez, a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928. O espectro é obtido fixando o comprimento de onda de emissão no monocromador e

varrendo o comprimento de onda de excitação. Os espectros de emissão obtidos através do espectrômetro HR 2000 da Ocean Optics. Esse equipamento está disponível no Laboratório de Espectroscopia dos Laboratórios Multiusuários da UFS. Para essa medida, as amostras foram utilizadas em forma de pó e presas a uma base de sustentação usando uma fita dupla-face.

6. Resultados e Discussão

No presente trabalho procurou-se estudar as características estruturais e ópticas de amostras de MBO e LBO produzidos por SGP e MP. Também foi feito um estudo das características ópticas das mesmas quando dopadas e co-dopadas com Ce e Li; Eu; Dy e Li; e Mn, nas amostras obtidas pelos métodos SGP e MP. Além disso, foi feito um estudo das amostras voltado para sua aplicação em dosimetria de nêutrons lentos quando as amostras apresentam porcentagem de ^{10}B em suas fórmulas químicas.

Na parte inicial deste capítulo serão apresentados os resultados de preparação e definição de quando ocorre a formação de fase única dos compostos MBO e LBO através das rotas propostas e relatadas na parte de materiais e métodos.

Em seguida, são apresentados resultados sobre as propriedades ópticas do MBO e LBO dopados, co-dopados e enriquecidos com ^{10}B . O conjunto de dados apresentados e discutidos nesta parte do trabalho é a principal base para a elaboração de mecanismos de luminescência, procurando explicar o processo de emissão luminescente pelos dosímetros deste trabalho.

Os resultados são mostrados em blocos e diferenciados pelo tipo de amostra produzida: MBO-SGP, MBO-MP, LBO-SGP e LBO-MP.

6.1. Análises térmicas (DTA/TGA)

6.1.1. MBO

As curvas TGA e a DTA feitas com o MBO-SGP e MBO-MP pré-calcinados estão nas Figuras 6.1 (a) e (b), respectivamente.

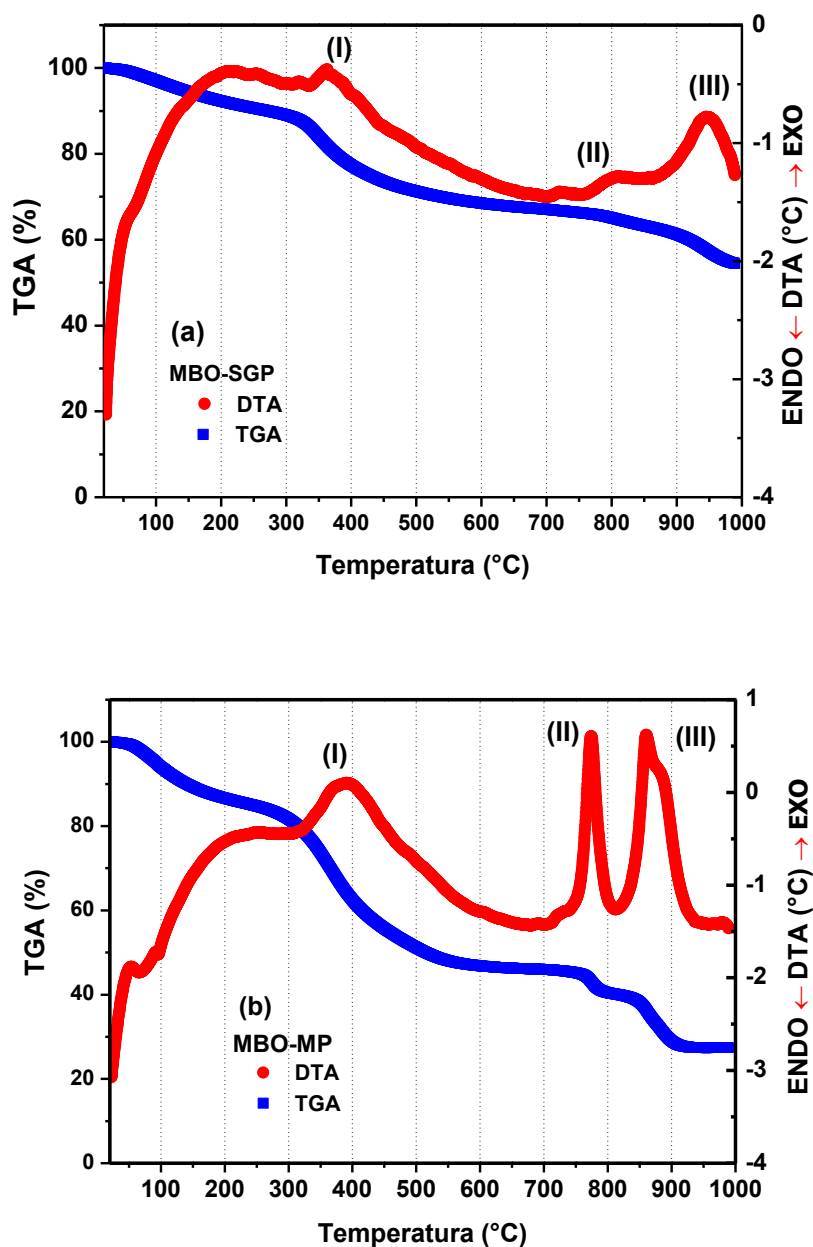


Figura 6.1: Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG) de (a) MBO-SGP pré-calcinado e (b) MBO-MP pré-calcinado.

○ MBO-SGP

Na TGA, nota-se uma perda de massa inicial de cerca de 11% até os primeiros 300 °C, que pode estar relacionada com a perda de matéria orgânica e água absorvida provavelmente ainda existentes. Depois há uma perda de mais 24% de massa, totalizando 35% de perda da massa inicial, de 300 °C até perto dos 800 °C. Essa perda foi associada a processos da pirólise da gelatina e possível liberação de gás carbônico (LIMA *et al.*, 2014a; LIMA *et al.*, 2014b; CESÁRIO, *et al.*, 2011; CHIELLINI, *et al.*, 2001; GOMES *et al.*, 2013). A amostra ainda apresenta mais uma perda de massa de aproximadamente mais 10%, totalizando uma perda de 45% da massa inicial utilizada, restando em torno de 55% da massa.

Na curva DTA temos três eventos exotérmicos, sendo o último o mais proeminente. Nota-se até a ocorrência do evento (I), de 20 a 500 °C, a presença de uma banda exotérmica com um pico sutil em torno dos 400 °C, sugerindo processos de liberação de água, visto que o material é bastante higroscópico, degradação de matéria orgânica e processo de combustão com liberação de gás carbônico. É sabido que em análises térmicas de diversos materiais produzidos por esse método, espera-se que ocorra um pico exotérmico bastante acentuado em torno de 400 °C referente ao processo de pirólise da gelatina (*ibid.*). Porém, ao analisarmos a curva DTA na Figura 6.1(a), vemos que o pico em torno dessa temperatura de 400 °C, evento (I) do gráfico, é bastante sutil. Isso indica que o processo de pirólise e liberação de carbono, oriundo dos materiais precursores utilizados, possivelmente não está sendo realizado de forma eficiente.

Não evento (II) vemos a presença de um pico exotérmico discreto no intervalo de temperatura de 700 a 800 °C, possivelmente relacionado com o início do processo de cristalização; e outro em torno de 900 °C, evento (III), que indica também um processo de cristalização (*ibid.*).

○ MBO-MP

Na curva TGA, nota-se que há uma perda de massa inicial de cerca de 18% até os primeiros 300 °C, que possivelmente está relacionada com a perda de matéria orgânica e água adsorvida. De 300 °C até ~ 650 °C a perda de mais 36%, totalizando 54% de perda da massa inicial, é associada à evaporação de nitratos provenientes dos ácidos utilizados na preparação, à perda de matéria orgânica residual, que ainda possa

existir, e à liberação de gás carbônico. A amostra ainda apresenta duas perdas de massa: uma de 6% em torno de 800 °C e outra de 13% em torno de 930 °C. Totalizando ao final do processo uma perda de massa inicial em torno de 73%, restando cerca de 27% de massa para o produto final.

Na curva DTA temos, tal qual a amostra anterior, três eventos exotérmicos. Nota-se que até a ocorrência do evento (I), até cerca de 650 °C, há a presença de uma banda exotérmica com um pico sutil em torno dos 400 °C, sugerindo processos de liberação de água, visto que o material é bastante higroscópico, degradação de matéria orgânica e processo de combustão com liberação de gás carbônico (LIMA *et al.*, 2014a; LIMA *et al.*, 2014b; CESÁRIO, *et al.*, 2011; GOMES *et al.*, 2013; SILVA, BERNADI & HERNADES, 2007). Aqui também se esperava encontrar um pico bastante acentuado em torno dos 400 °C, característico de amostras produzidas por esse método, referente ao processo de hidrólise e liberação de carbono da amostra (*ibid.*). Porém, tal qual ocorre na amostra anterior, notamos apenas um pico sutil em torno da referida temperatura, indicando que tais processos possivelmente não estejam sendo realizados de forma eficiente.

Há os eventos (II) e (III) que ocorrem em torno de 800 e 900 °C, respectivamente. Ambos os eventos podem estar relacionados com processos de cristalização da amostra, indicando a presença de mais de uma fase cristalina sendo formada (*ibid.*).

○ **Análise geral das amostras de MBO**

Para realizarmos uma análise mais precisa das amostras de MBO se faz necessário ter o conhecimento do diagrama de fase dos materiais baseados em $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, visto na Figura 6.2. De acordo com tal diagrama, nas temperaturas de 900 a 1000 °C podem existir a presença de duas fases distintas: a do MBO, já descrita no presente trabalho; e a M_2B ($2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ou $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$). A presença de cada uma dessas fases depende, além da temperatura, de quantidades iniciais de MgO e B_2O_3 . Podendo coexistirem em uma mesma temperatura ou ocorrerem distintamente.

Comparando os resultados obtidos das análises térmicas das amostras produzidas no presente trabalho é possível notar que em temperaturas acima de 700 °C há presença de dois eventos exotérmicos relacionados a processos de cristalização das amostras. Na amostra MBO-SGP os eventos (II) e (III) acontecem em 799 e 946 °C respectivamente.

Na amostra de MBO-MP ambos os picos exotérmicos são mais evidentes e acontecem em 774 e 859 °C. Desta forma, pode-se existir a possibilidade de que nessas produções ocorra a formação de ambas as fases cristalinas mencionadas, MBO e M_2B , visto que temos dois picos que indicam um processo de cristalização. Tal fato poderá ser comprovado através das medições de DRX.

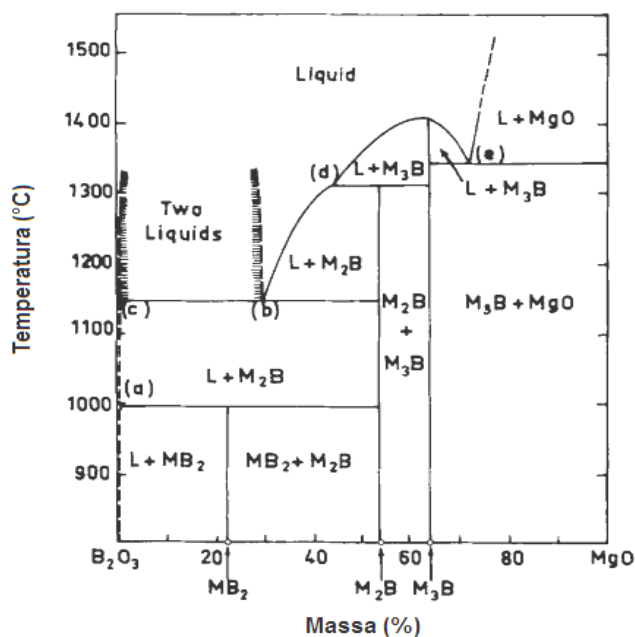


Figura 6.2: Diagrama de fases do $MgO \cdot B_2O_3$, em que L = líquido, $MB_2 = MgO \cdot 2B_2O_3$ (MBO), $M_2B = 2MgO \cdot B_2O_3$, $M_3B = 3MgO \cdot B_2O_3$. Adaptado de MUTLUER & TIMUCIN, 1967.

6.1.2. LBO

As curvas TGA e a DTA feitas com o LBO-SGP e LBO-MP pré-calcinados estão nas Figuras 6.3 (a) e (b), respectivamente.

○ LBO-SGP

Na curva TGA nota-se uma perda de massa de cerca de 37% desde a temperatura ambiente até aproximadamente 450 °C, que pode estar relacionada à perda de matéria orgânica, à pirólise da gelatina e à liberação de gás carbônico (LIMA *et al.*, 2014a; LIMA *et al.*, 2014b; CESÁRIO, *et al.*, 2011; CHIELLINI, *et al.*, 2001). Desde 450 até 700 °C, a amostra perde mais 24% de massa, totalizando uma perda de 61% da massa inicial. Essa última perda de massa pode estar associada ao início do processo de cristalização da amostra.

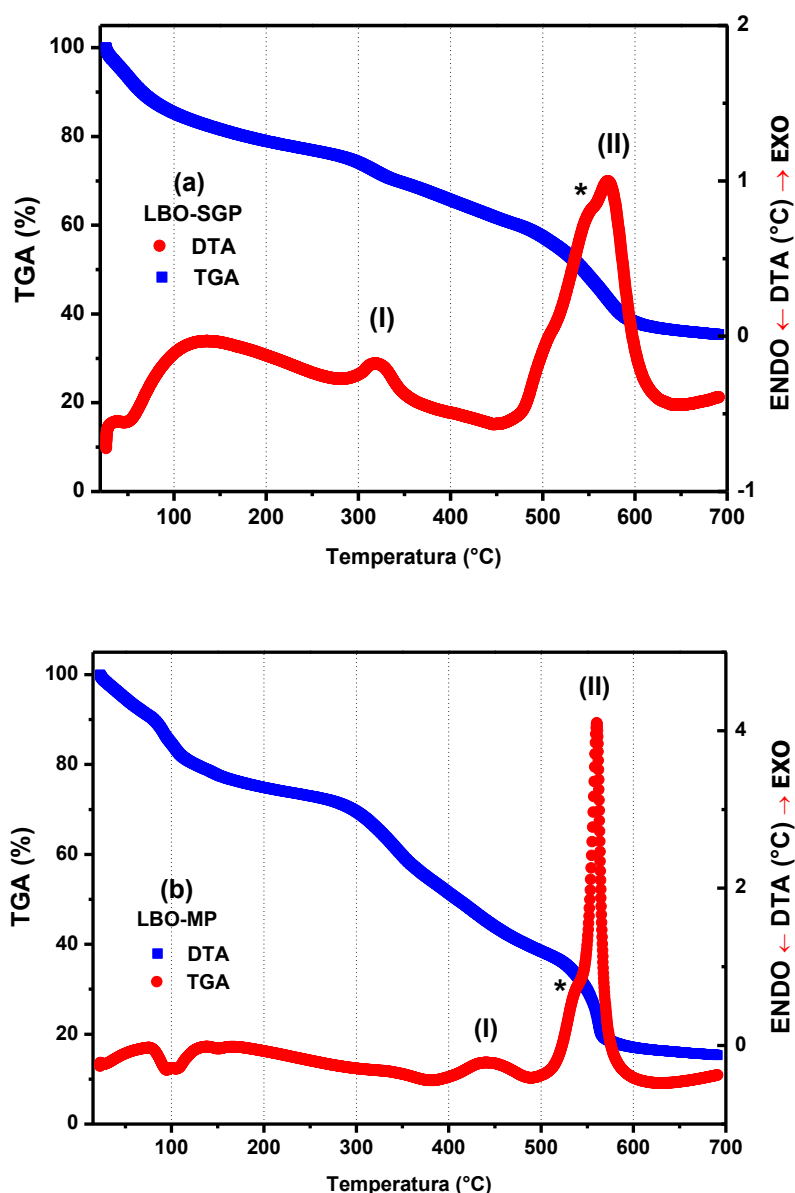


Figura 6.3: Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG) de (a) LBO-SGP pré-calcinado e (b) LBO-MP pré-calcinado.

Na curva DTA temos dois eventos exotérmicos, sendo o último o mais proeminente. No evento (I), de 20 a 400 °C, a presença de uma banda exotérmica com um pico sutil em torno dos 320 °C, possivelmente associado com processos de liberação de água, visto que o material é bastante higroscópico, com o início da pirólise da gelatina e reações de degradação da matéria orgânica. Porém, tal pico é bastante sutil o que não condiz com o que era esperado e registrado na literatura (LIMA *et al.*, 2014a; LIMA *et al.*, 2014b; CESÁRIO, *et al.*, 2011; CHIELLINI, *et al.*, 2001; GOMES *et al.*, 2013), indicando que o processo de pirólise e liberação de carbono, oriundo dos

materiais precursores utilizados, possivelmente não está sendo realizado de forma eficiente.

Há ainda o evento (II) que ocorrem em torno de 450 e 650 °C com pico exotérmico. Tal pico está relacionado com o processo de cristalização da amostra (CHOPRA, *et al.*, 2013; SANGEETA & SABHARWAL, 2004). Pode-se notar ainda há presença de um ombro em torno de 550 °C, indicando a presença de mais de uma fase cristalina sendo formada ou ainda pode indicar a possibilidade de que há duas cinéticas de cristalização presentes: uma superficial e outra volumétrica. Ou seja, a cristalização ocorre a partir da superfície em direção ao interior dos pós (PINTO, *et al.*, 2007; KRÜGER & DEUBENER, 2016; SOUZA, *et al.*, 2005; NASCIMENTO, *et al.*, 2011; CHEN, *et al.*, 2010; FOKIN, *et al.*, 2010; PRADO, *et al.*, 2008; ZANOTTO, 1997).

○ **LBO-MP**

Pela TGA, nota-se que nos primeiros 100 °C já ocorre uma pequena perda de massa de aproximadamente 16%, que pode estar relacionada com perda de água existente e evaporação de nitratos provenientes dos ácidos que foram utilizados na preparação da amostra. Também ocorrem outras perdas de massa de 12% até ~ 250 °C e de 33% em torno dos 440 °C. Tais perdas podem ser associadas a processos de degradação de matéria orgânica, liberação de nitratos e carbono. Outra perda, de 24%, acontece em cerca de 560 °C, resultando uma massa final para a amostra possivelmente formada de menos de 20% da massa inicial utilizada.

Na curva DTA podemos destacar dois eventos exotérmicos, sendo o último bastante proeminente. No evento (I), de 20 a 500 °C, há um pico endotérmico em torno dos 100 °C acompanhado de uma perda de massa, possivelmente relacionado às reações de hidrólise e condensação, associadas à perda de água da amostra e início da decomposição dos nitratos-álcool; e outro, exotérmico, em torno de 440 °C, possivelmente oriundo de reações de oxidação e combustão devido a da perda de matéria orgânica residual (LIMA *et al.*, 2014a; LIMA *et al.*, 2014b; CESÁRIO, *et al.*, 2011; GOMES *et al.*, 2013; SILVA, BERNADI & HERNADES, 2007). Aqui também se esperava encontrar um pico bastante acentuado em torno dos 400 °C, característico de amostras produzidas por esse método, referente ao processo de hidrólise e liberação de carbono da amostra (*ibid.*). Porém, tal qual ocorre nas amostras anteriores, notamos

apenas um pico sutil em torno da referida temperatura, indicando que tais processos possivelmente não estejam sendo realizados de forma eficiente.

O evento (II), ocorre no intervalo de temperatura de 500 a 700 °C com a presença de pico exotérmico proeminente em torno de 560 °C, associado com o processo de cristalização do material. Também se pode notar um ombro em torno de 536 °C, que pode indicar a formação cristalina de mais de uma fase do LBO ou ainda a possibilidade de ocorrência de duas cinéticas de cristalização presentes: uma superficial e outra volumétrica (PINTO, *et al.*, 2007; KRÜGER & DEUBENER, 2016; SOUZA, *et al.*, 2005; NASCIMENTO, *et al.*, 2011; CHEN, *et al.*, 2010; FOKIN, *et al.*, 2010; PRADO, *et al.*, 2008; ZANOTTO, 1997).

○ Análise geral das amostras de LBO

Para realizarmos uma análise mais precisa das amostras de LBO se faz necessário ter o conhecimento do diagrama de fase dos materiais baseados em $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, visto na Figura 6.4. De acordo com tal diagrama, se olharmos a proporção utilizada de $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$, de 0,5, na preparação das amostras do presente trabalho, pode-se notar que há apenas a formação da fase de LBO.

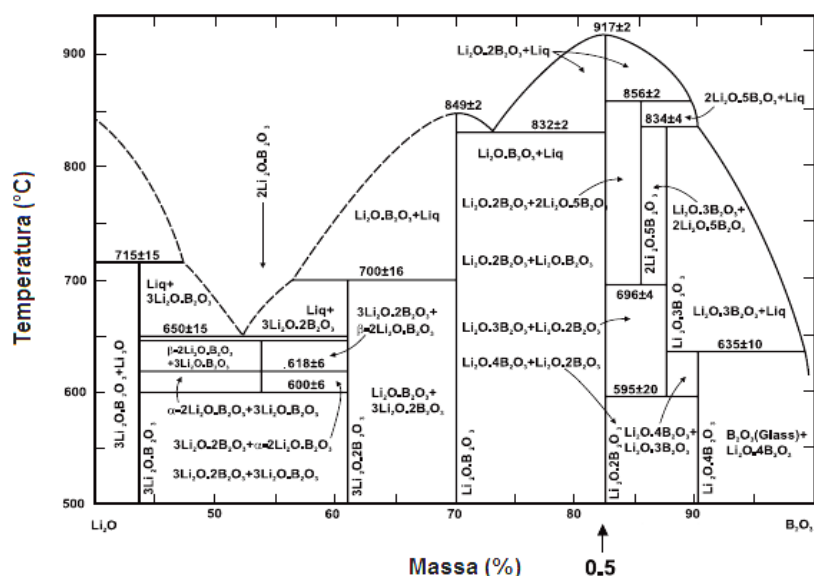


Figura 6.4: Diagrama de fases do $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. A marcação de 0,5 indica a razão da proporção de moles de $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ utilizado. Adaptado de FERREIRA, *et al.*, 2011.

Comparando os resultados obtidos das análises térmicas das amostras produzidas no presente trabalho é possível notar que em temperaturas acima de 500 °C há presença

de pico de cristalização, ambos com um ombro em temperatura mais baixa. Desta forma, a possibilidade de que nessas produções ocorra a formação de mais de uma fase cristalina é mínima, de acordo com o diagrama de fases analisado. Sendo assim, a presença do ombro no pico de cristalização é mais provável que se deve ao fato de que amostras de LBO produzidas por diversos tipos de métodos, apresentam uma nucleação e crescimento do cristal de forma homogênea. A cristalização ocorre inicialmente na superfície do pó em direção ao seu interior. Ou seja, temos assim duas cinéticas de crescimento do cristal: uma na superfície e outra relacionada com o volume da amostra (PINTO, *et al.*, 2007; KRÜGER & DEUBENER, 2016; SOUZA, *et al.*, 2005; NASCIMENTO, *et al.*, 2011; CHEN, *et al.*, 2010; FOKIN, *et al.*, 2010; PRADO, *et al.*, 2008; ZANOTTO, 1997; FERREIRA, *et al.*, 2011). A presença das fases cristalinas poderá ser confirmada com as medições de DRX.

6.1.3. Análise Geral dos Processos Térmicos

Tendo como base as análises térmicas das amostras produzidas e discutidas anteriormente, pode-se realizar uma estimativa de qual intervalo de temperatura se encontra o processo de cristalização das amostras, mostrada na Tabela 6.1. A partir disso, pode-se estimar os patamares de temperatura para realização das calcinações e a confirmação das fases cristalinas através da medida de DRX.

Tabela 6.1: Temperatura de cristalização e estimativa das temperaturas de calcinação das amostras de MBO e LBO produzidas pelas rotas SGP e MP.

	Estimativa da temperatura de cristalização		Estimativa do intervalo das temperaturas de calcinação para SGP e MP (°C)
	SGP (°C)	MP (°C)	
MBO	~ 900	~ 900	600 a 900
LBO	~ 600	~ 550	500 a 700

Visto que nenhuma das amostras produzidas no presente trabalho apresentou pico proeminente em torno da temperatura de 400 °C, é possível que a liberação de carbono nas amostras esteja ocorrendo de maneira ineficiente e, assim, se espera que elas apresentem uma impressão de coloração um pouco escurecida.

6.2. Difração de Raios X

Tendo como base as informações obtidas a partir das medidas de análise térmica, as temperaturas de calcinação das amostras puderam ser estabelecidas, como ilustrado na Tabela 6.1. A medida de DRX foi realizada com o objetivo de complementar as informações estruturais das amostras, bem como identificar a formação de fases cristalinas e as temperaturas de calcinação para obter informações sobre a evolução estrutural das amostras. Para as amostras de MBO foi utilizado para comparação o padrão ICDS 34397, e para as de LBO, ICDS 65930.

6.2.1. MBO

6.2.1.1. Considerações Iniciais

O MBO possui uma estrutura cristalina do tipo ortorrômbica pertencente ao grupo espacial D_{2h} e sua célula unitária (Figura 6.5) contém 96 átomos. Os íons de boro ocupam diferentes posições cristalográficas B1, B2, B3 e B4, sendo um grupo trigonal (B1, B3) e outro grupo tetraedral (B2, B4), como ilustra a Figura 6.6.

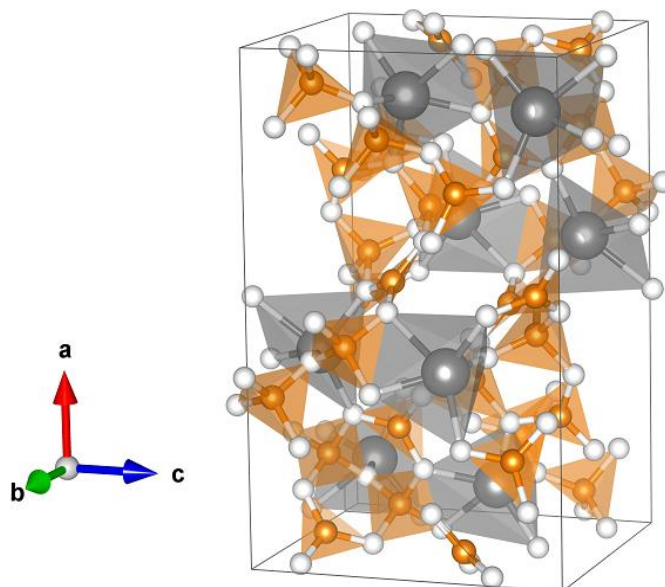


Figura 6.5: Ilustração da célula unitária de MBO⁵. É possível notar a distribuição dos átomos na célula: em branca são átomos de oxigênio; em laranja, boro; e, em cinza, magnésio. Figura feita no software gratuito Vesta®⁶.

⁵ Figura feita com base na estrutura cristalina do padrão ICDS 34397.

⁶ Disponível para download em: www.jp-minerals.org/vesta/en.

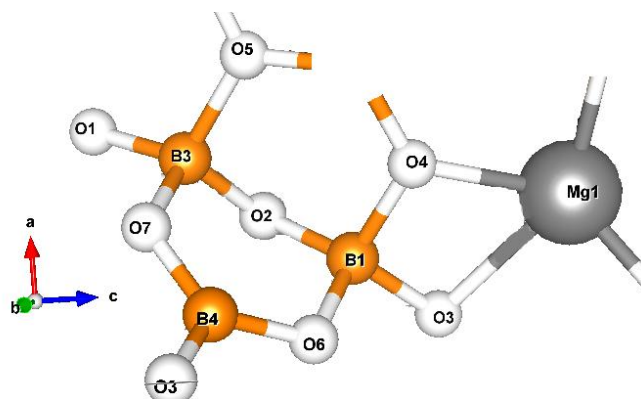


Figura 6.6: Representação esquemática para o MBO e a coordenação dos átomos de boro (em laranja) do tipo tetraedral (B1,B3) e (II) trigonal (B4). Figura feita no software gratuito Vesta®.

Uma comparação dos parâmetros de rede da estrutura cristalina pode ser vista na Tabela 6.2, na qual são mostrados os valores experimentais das amostras do presente trabalho e os valores experimentais do padrão utilizado ICDS 34397. Os resultados obtidos mostram que os parâmetros de rede das estruturas produzidas no presente trabalho são bastante próximos em relação ao do padrão. Os resultados obtidos mostram que o volume também apresenta valores parecidos, sendo que as amostras produzidas por ambos os métodos apresentaram erro de 5% em relação ao volume do padrão utilizado.

Tabela 6.2: Características estruturais das amostras de MBO, pelas rotas SGP e MP, e do padrão ICDS 34397.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
MBO – ICDS 34397	8,119	8,734	13,898	985,526
MBO – SGP	7,940 ± 0,001	8,577 ± 0,001	13,798 ± 0,002	939,663
MBO – MP	7,938 ± 0,001	8,580 ± 0,001	13,703 ± 0,002	933,284

6.2.1.2. Medidas de DRX

Os patamares de calcinação utilizados para essas amostras se basearam nos ilustrados na Tabela 6.1, ocorrendo desde 600 até 900 °C, com variação de 100 °C e tempo de patamar de 2 h para cada temperatura.

Vale ressaltar que, de acordo com as análises térmicas realizadas para ambas as amostras, há possibilidade de, na faixa de temperatura em torno dos 900 °C, ocorra a formação de fases cristalinas distintas, MBO e M₂B, visto que temos dois picos que

indicam um processo de cristalização (diagrama de fases na Figura 6.2.). Essa possibilidade deve ser comprovada nas medidas de DRX.

As Figuras 6.7 e 6.8 mostram a estrutura cristalina do padrão de difração das amostras em pó de MBO-SGP e MBO-MP, respectivamente.

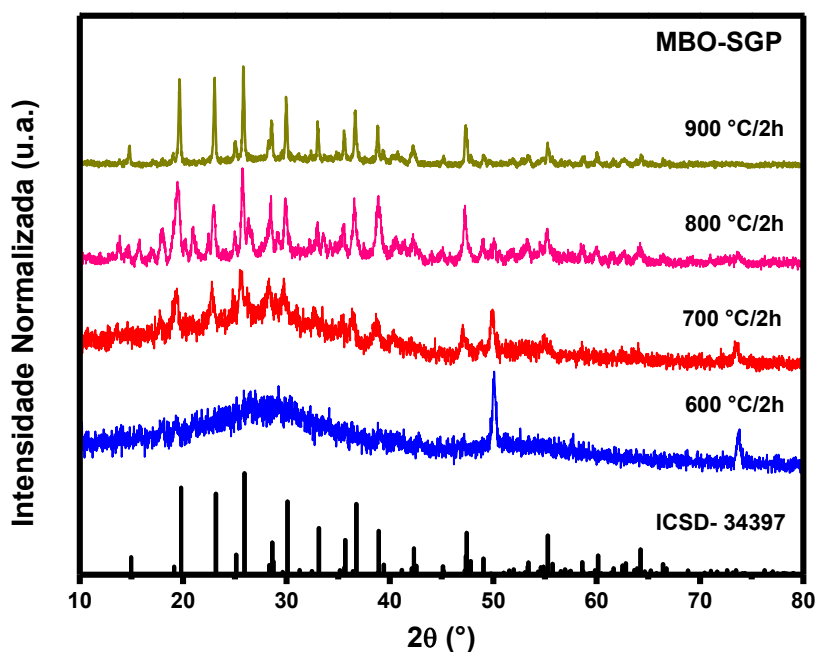


Figura 6.7: DRX do pó de MBO-SGP calcinado e do padrão de difração do MBO.

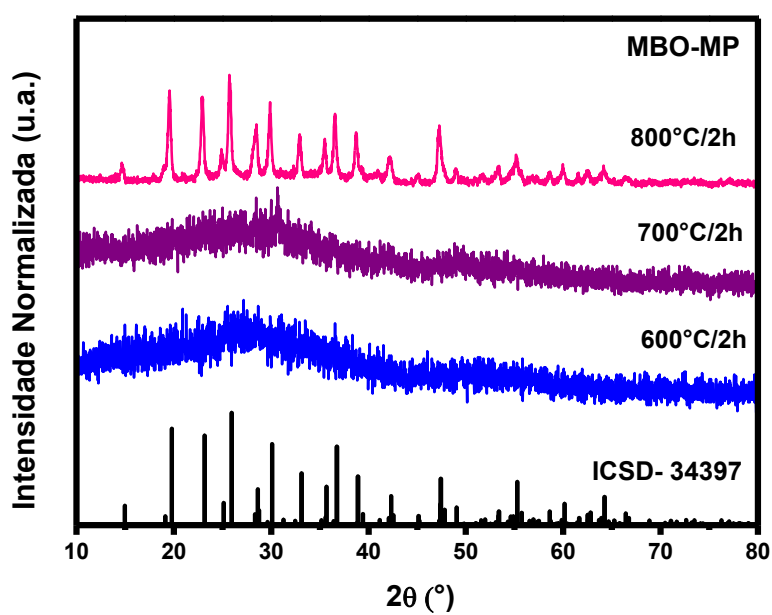


Figura 6.8: DRX do pó de MBO-MP calcinado e do padrão de difração do MBO.

○ MBO-SGP

Ao analisarmos o gráfico da Figura 6.7, vemos que nas calcinações em 600 e 700 °C, as amostras ainda são amorfas, com indicação do início do processo de formação de fase cristalina. Em 800 °C, nota-se que alguns dos picos já mostram correspondência com o padrão de MBO (BENINCA, 2008), porém os demais são relacionados a óxidos precursores, o que sugere a realização de uma síntese de estado sólido nesse estágio da produção. Em 900 °C, nota-se que ocorre a formação da fase cristalina desejada, com a presença dos picos principais correspondentes aos picos do padrão (*ibid.*).

Como havia possibilidade de que pudesse ocorrer formação de duas fases distintas ou fases distintas coexistirem em uma mesma temperatura, o padrão da fase suspeita foi testado na amostra calcinada em 900 °C/2h para verificar a correspondência de seus picos principais em quaisquer um dos picos da amostra. Não houve compatibilidade dos picos principais do padrão da fase cristalina de M₂B com a amostra produzida. Assim, pode-se afirmar que a temperatura de formação do MBO produzido pela rota SGP se dá calcinando a amostra por 2 h em 900 °C, corroborando com os resultados estimados com as medidas das análises térmicas.

○ MBO-MP

Tal qual o MBO-SGP, as amostras de MBO-MP (Figura 6.8) calcinadas em 600 e 700 °C ainda são amorfas. Com 800 °C já há formação de fase desejada, com picos principais correspondentes aos do padrão e posicionados nos mesmos ângulos, em geral (*ibid.*).

Para afirmar a fase única do MBO a 800 °C, também foi realizada uma análise com relação a fase cristalina suspeita, de acordo com as análises térmicas, o M₂B. Também não houve compatibilidade dos picos principais do padrão da fase cristalina de M₂B com a amostra produzida. Pode-se afirmar, então, que a temperatura de formação da amostra de MBO-MP se dá com calcinação em 800 °C por 2 h, temperatura menor do que a de formação do MBO-SGP e da que foi estimada com as medidas das análises térmicas, que foi de 900 °C.

Assim, para essa produção, em particular, a possibilidade de existência de uma segunda fase cristalina que verificamos no gráfico da Figura 6.1(b) pode ocorrer na temperatura superior a 800 °C. Porém, como foi confirmado a formação da fase desejada em 800 °C por 2h, não foi realizado calcinações em temperaturas superiores.

6.2.2. LBO

6.2.2.1. Considerações Iniciais

O LBO possui uma estrutura cristalina do tipo tetragonal pertencente ao grupo espacial $I4_1cd$ e sua célula unitária (Figura 6.9) contém 104 átomos. Essa estrutura também apresenta ocupação dos íons de boro em diferentes posições cristalográficas B1, B2, B3 e B4, com um grupo trigonal (B1, B3) e outro, tetraedral (B2, B4), como ilustra a Figura 6.10.

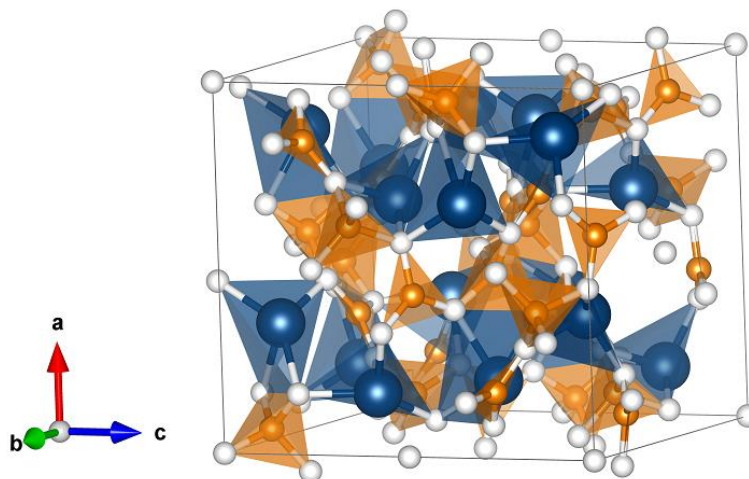


Figura 6.9: Ilustração da célula unitária de LBO⁷. É possível notar a distribuição dos átomos na célula: em branca são átomos de oxigênio; em laranja, boro; e, em azul, lítio. Figura feita no software gratuito Vesta[®]⁸.

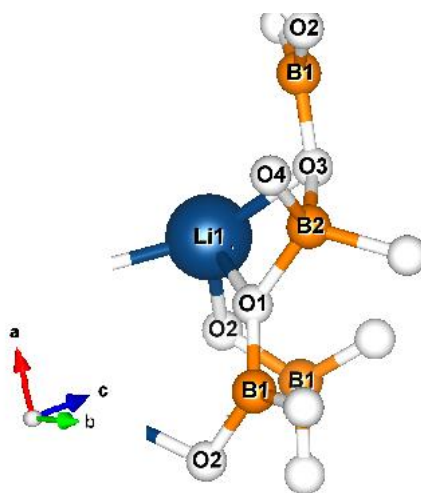


Figura 6.10: Representação esquemática para o LBO e a coordenação dos átomos de boro (em laranja) do tipo tetraedral (B1) e trigonal (B2). Figura feita no software gratuito Vesta[®].

⁷ Figura feita com base na estrutura cristalina do padrão ICDS 65930.

⁸ Disponível para download em: www.jp-minerals.org/vesta/en.

Uma comparação dos parâmetros de rede da estrutura cristalina pode ser vista na Tabela 6.3, na qual são mostrados os valores experimentais das amostras do presente trabalho e os valores experimentais do padrão utilizado ICDS 65930. Os resultados obtidos mostram que os parâmetros de rede das estruturas produzidas no presente trabalho são próximos ao do padrão. Os resultados obtidos mostram que o volume também apresenta valores parecidos, sendo que as amostras produzidas por ambos os métodos apresentaram erro de 7% em relação ao volume do padrão utilizado.

Tabela 6.3: Características estruturais das amostras de MBO, pelas rotas SGP e MP, e do padrão ICDS 34397.

	a = b (Å)	c (Å)	Volume (Å³)
LBO – ICDS 65930	9,585	10,806	992,771
LBO – SGP	9,4594 ± 0,0004	10,2765 ± 0,0008	919,544
LBO – MP	9,4542 ± 0,0006	10,268 ± 0,001	917,773

6.2.2.2. Medidas de DRX

Os patamares de calcinação utilizados para essas amostras se basearam nos ilustrados na Tabela 6.1, ocorrendo desde 500 até 700 °C, com variação de 50 °C e tempo de patamar de 2 h para cada temperatura. A variação entre as temperaturas de calcinação para as amostras de LBO são menores que para as de MBO, pois sua temperatura de fusão é registrada em torno de 900 °C.

Para o caso das amostras de LBO, as análises obtidas com as suas medidas térmicas realizadas para ambas as amostras, indicam que não há possibilidade de ocorrência de formação de fases cristalinas distintas. Há confirmação de que não há presença de demais fases cristalinas podem ser confirmadas através das medidas de DRX. Nas Figuras 6.11 e 6.12 se pode ver a estrutura cristalina do padrão de difração das amostras em pó de LBO-SGP e LBO-MP, respectivamente.

○ LBO-SGP

Ao analisarmos o gráfico da Figura 6.11, vemos que o início do processo de formação de fase cristalina do LBO já é notado com a calcinação em 500 °C. Nas calcinações de 550 e 600 °C, nota-se que a fase desejada do LBO é majoritária, porém ainda há ocorrência de picos relacionados a óxidos precursores (RADAEV, 1989),

sugerindo, novamente, a ocorrência de síntese de estado sólido nessa etapa da produção. Em 650 °C, pode-se notar que os picos que outrora não correspondiam ao padrão, agora não aparecem, sendo correspondentes todos os picos da amostra com o padrão utilizado.

Pode-se afirmar, então, que a temperatura de formação do LBO-SGP ocorre com a calcinação por 2 h em 650 °C, 50 °C acima da temperatura prevista pelas medidas térmicas (Tabela 6.1).

○ LBO-MP

Analisando o gráfico da Figura 6.12, nota-se que com a calcinação de 500 °C o material ainda está na forma amorfa com a presença de um pico cristalino relacionado com o pico de maior intensidade do padrão ICDS 65930. A partir de 550 °C, houve a formação da fase desejada do LBO de forma majoritária, visto que os picos principais correspondem aos principais do padrão utilizado (RADAEV, 1989). Porém ainda não se encontra em fase única, tendo picos relacionados a óxidos precursores. Em 600 °C há formação de fase desejada de forma majoritária, com picos principais correspondentes aos do padrão e posicionados nos mesmos ângulos, em geral (*ibid.*).

A temperatura de formação do LBO-MP ocorre com calcinação por 2 h em 600 °C, 50 °C abaixo da amostra de LBO-SGP e 50 °C acima da temperatura prevista pelas medidas térmicas (Tabela 6.1).

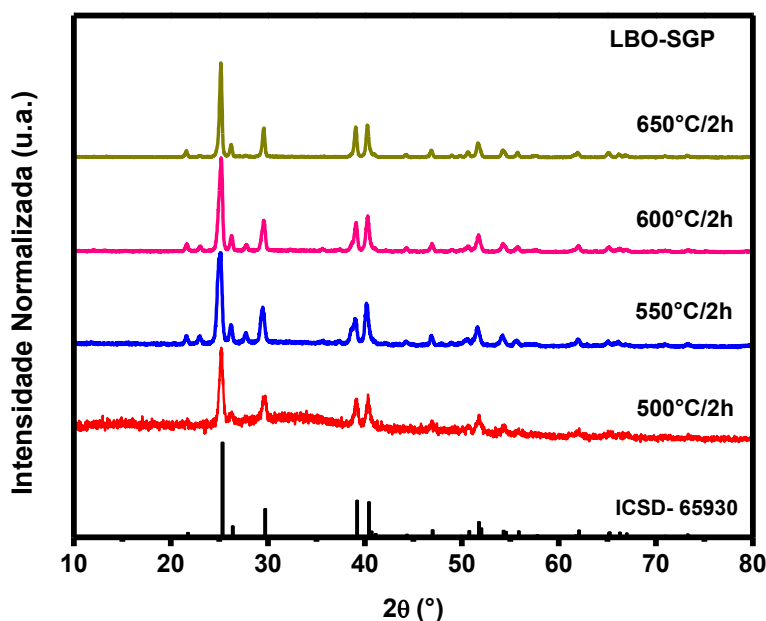


Figura 6.11: DRX do pó de LBO-SGP calcinado e do padrão de difração do LBO.

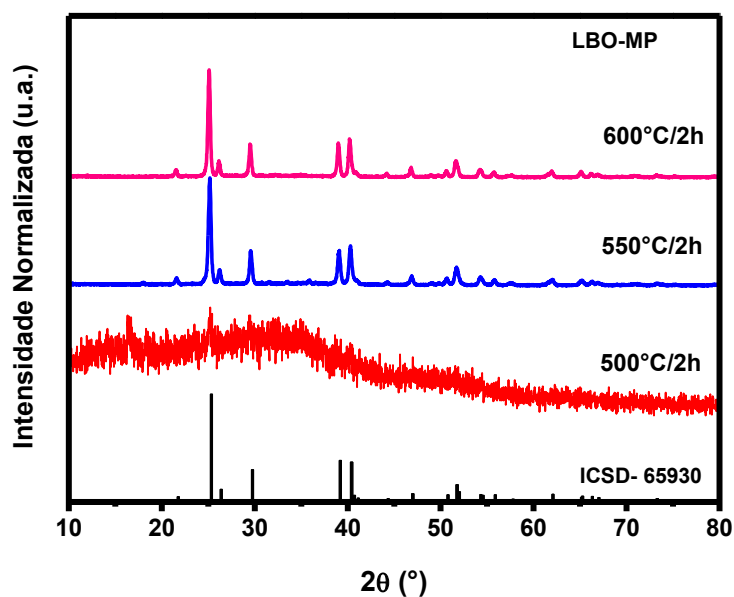


Figura 6.12: DRX do pó de LBO-MP calcinado e do padrão de difração do LBO.

6.2.3. Análise Geral das Medidas de DRX

Tendo como base as análises térmicas e de DRX das amostras produzidas no presente trabalho, realizamos uma comparação entre a estimativa da temperatura de formação da fase desejada dos materiais, considerando as medidas térmicas, e as temperaturas de formação da fase desejada, de acordo com as medidas de DRX, Tabela 6.4. Pode-se verificar na tabela abaixo que as temperaturas estimadas pelas análises térmicas e as temperaturas de formação vistas nas medidas de DRX são bastante próximas. Portanto, podemos afirmar que os resultados de DRX corroboraram com os obtidos anteriormente pelas medidas térmicas. Assim, os métodos escolhidos para a produção das amostras no presente trabalho, foram bem sucedidos. Sendo que o MP apresentou temperatura de formação menor do que a amostras produzidas pelo SGP.

Tabela 6.4: Estimativa da temperatura de formação de acordo com as análises térmicas e DRX para as amostras produzidas.

	Análises Térmicas			Análise de DRX	
	Estimativa da temperatura de cristalização (°C)		Temperaturas de calcinação (°C)	Temperatura de formação de fase (°C)	
	SGP	MP		SGP e MP	
MBO	~ 900	~ 900	600 a 900	900	800
LBO	~ 600	~ 600	500 a 700	650	600

Vale ressaltar ainda que as medidas térmicas indicavam a possibilidade da presença de fases cristalinas distintas em torno de 900 °C para as amostras de MBO. Enquanto que as amostras de LBO, não houve indicação da presença de outras fases cristalinas além da desejada. As medidas de DRX mostraram que, no caso das amostras de MBO, na temperatura de formação das amostras não houve indicação da presença de nenhuma outra fase cristalina além da desejada e correspondente com o padrão ICDS 34397. No caso do LBO, o ombro que aparece nas curvas de DTA (Figura 6.3), deve ocorrer realmente devido ao processo de cristalização da amostra ocorrer inicialmente na superfície em direção ao interior dos pós. Isso visto que, tal qual as amostras de MBO, não houve evidências da presença de outra fase cristalina além da desejada e correspondente com o padrão ICDS 65930.

Um comparativo pode ser feito em relação a temperatura de calcinação e/ou tempo de calcinação dos cristais produzidas no presente trabalho e em trabalhos relatados na literatura (Tabela 6.5). Pode ser observado que, para o caso do MBO, as temperaturas de calcinação da amostra se encontram entre 900 e 1200 °C quando feito em um único patamar, com tempos de calcinação de 5 e 4 horas, respectivamente; ou dividido em dois patamares de temperatura, iniciando a 500 °C por 1 ou 2 horas e seguindo para 800 °C por mais 2 horas e 900 °C por 4 horas, respectivamente. Assim, quando comparamos com as amostras produzidas no presente trabalho, nota-se que a temperatura de calcinação só foi reduzida para o caso da amostra produzida via MP. Porém, para ambas das produções, houve diminuição no tempo de calcinação das amostras.

No caso das amostras de LBO, vemos que também não houve uma considerável redução na temperatura de calcinação, visto que é relatado uma produção via síntese da combustão com reação em 580 °C seguindo de uma calcinação a 300 °C por 10 minutos. Porém, nos métodos de produção do presente trabalho, há um bom controle na produção para evitar possíveis contaminações, o que pode ocorrer com facilidade em produções via síntese da combustão. Além disso, as temperaturas não são extremamente maiores que a menor observada na Tabela 6.5. Nos demais casos, ou a temperatura de calcinação é maior do que o das amostras produzidas no presente trabalho, ou contam com mais de um patamar de calcinação, aumentando, assim, o tempo de produção das amostras.

Tabela 6.5: Comparativo entre métodos de produção de amostras do tipo MBO e LBO descritos na literatura e os métodos aplicados no presente trabalho.

	Método de Produção	Autor(es)	Temperatura de Formação
MBO	Síntese do estado sólido	RAO <i>et al.</i> , 2009	1200 °C/4h
		ANNALAKHMI <i>et al.</i> , 2013	900 °C/5h
		SOUZA <i>et al.</i> , 2014	900 °C/4h
			500 °C/1h
	Combustão	DOULL <i>et al.</i> , 2014	900 °C/2h
	Precipitação	SOUZA <i>et al.</i> , 2014	800 °C/2h 500 °C/1h
	SGP	Presente trabalho	900 °C/2h
	MP		
LBO	Rota úmida	PEKPAK <i>et al.</i> , 2011	150 °C/3h 750 °C/2h
	Síntese do estado sólido	KAYHA e YILMAZ, 2011	400 °C/3h 750 °C/2h
		ANNALAKHMI <i>et al.</i> , 2011	750 °C/3h
			400 °C/2h
		PEKPAK <i>et al.</i> , 2011	750 °C/2h
			750 °C/2h
	Combustão	CHOPRA <i>et al.</i> , 2013	580 °C 300 °C/10min
		DOULL <i>et al.</i> , 2014	875 °C/1h
	SGP	Presente trabalho	650 °C/2h
	MP		600 °C/2h

6.3. Coloração das amostras

Apesar de ambas as rotas, SGP e MP, serem bem-sucedidas para a formação das amostras, as mesmas apresentam uma coloração que vai do cinza claro ao preto, tornando sua aplicação não viável para dosimetria luminescente. A coloração escura das amostras pode gerar auto absorção da luz emitida pelo dosímetro durante a realização de uma avaliação luminescente. Na Figura 5.2 foram mostradas fotos das amostras produzidas.

Os métodos de produção das amostras escolhidos estão associados com o uso de reagentes precursores ricos em matéria orgânica. Assim, há possibilidade de, durante o

processo de produção, terem restado resíduos de carbono na estrutura cristalina das amostras formadas, fornecendo essa coloração escurecida.

De acordo com análises térmicas (Figuras 6.1 e 6.3), nenhuma das amostras produzidas apresentou o pico acentuado tipicamente associado à grande liberação de carbono. Sendo assim, era de se esperar que as amostras realmente apresentassem uma coloração escurecida. Além disso, há também o fato de que as amostras mais escuras são exatamente as que são formadas nas temperaturas mais baixas, não fornecendo energia suficiente para que a estrutura cristalina da amostra libere os átomos de carbono. Outra questão é que os átomos de carbono e boro apresentam raios atômicos próximos um do outro, favorecendo a inserção dos átomos de carbono na matriz cristalina, como defeitos pontuais ao ocuparem, possivelmente, os sítios dos átomos de boro.

Desta forma, alguns procedimentos foram adotados visando a melhoria na impressão da coloração das amostras, tais como: aumento da temperatura de calcinação, passando de 600 para 700 °C em testes com LBO e de 900 para 950 °C para o MBO; aumento do tempo de calcinação de 2 para 3 horas em todas as amostras; e redução da quantidade de gelatina colocada nas amostras de SGP, mudando a proporção de 1:1 para 1:0,5. Porém, nenhuma dessas tentativas se mostrou bem-sucedida e um novo procedimento foi aplicado: uma lavagem com peróxido de hidrogênio.

Com a amostra já calcinada, realizou-se a lavagem dos grãos com o peróxido de hidrogênio, como descrito na seção de Materiais e Métodos. As amostras passaram por uma análise de DRX logo após a lavagem, quando foi verificado que as amostras se encontravam em estado amorfo. Sendo assim, uma nova calcinação na temperatura de formação de cada amostra foi realizada e, em seguida, foi feita a análise das estruturas via DRX para confirmação do padrão final obtido.

Os resultados com o padrão do pó para amostras de LBO-MP nesse procedimento são mostrados na Figura 6.13. Após a nova calcinação a amostra volta a demonstrar o padrão desejado. Vale ressaltar que as amostras ficaram com uma impressão de coloração branca, conforme se vê na Figura 6.14. Isso favorece a sua transparência à emissão de luz durante as leituras TL/OSL, evitando auto absorções. Esse procedimento foi utilizado para todas as outras amostras, e em todos os casos, se conseguiu obter amostras com coloração branca.

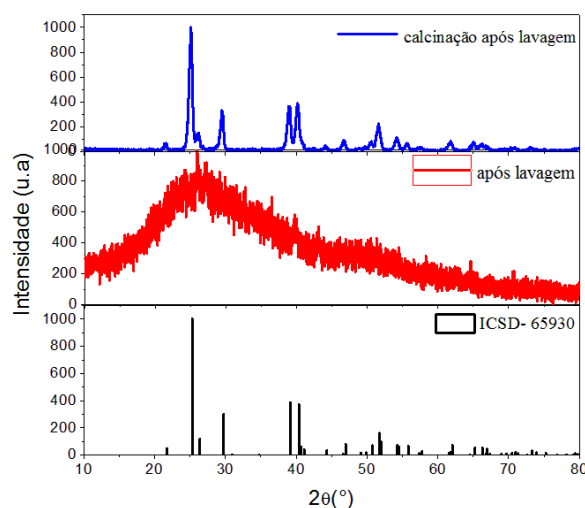


Figura 6.13: DRX do pó de LBO-MP lavado e calcinado a 600 °C durante 2 horas. A curva em preto é o padrão de difração do LBO encontrado na literatura (RADAEV, 1989), ICSD-65930.



Figura 6.14: Coloração das amostras de MBO-SGP após lavagem e calcinação.

6.4. Avaliação Termoluminescente

Para as medições de TL, foram realizadas de 3 a 10 leituras de cada amostra, de modo que para cada resultado foi feita a média das intensidades emitidas para se obter as curvas de emissão TL mostradas. As incertezas associadas as essas médias não ultrapassaram 15%.

6.4.1. Curvas de emissão TL

6.4.1.1. Amostras de MBO:CeLi

Na Figura 6.15 e 6.16 são mostradas as curvas de emissão de amostras de MBO:Ce,Li, quando expostas a radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com suas respectivas curvas de resposta TL em função da dose absorvida pelo material.

As curvas de emissão TL mostram, na Figura 6.15, três picos distintos: em torno de 140, 256 e 342 °C. No caso da amostra produzida pelo MP, Figura 6.16, a quantidade de picos sobrepostos é suficientemente grande para criar a impressão de uma banda TL larga com dois picos mais destacados em torno de 235 e 320 °C. Também é possível notar para ambos os casos que a resposta TL é proporcional a dose absorvida pelo material.

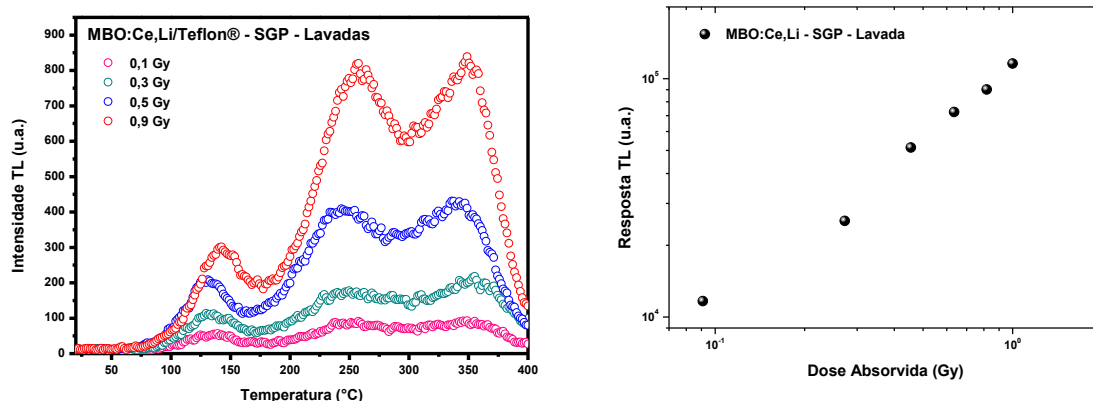


Figura 6.15: Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li-SGP da amostra lavada e curva da resposta TL em função da dose absorvida, irradiada com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) em diferentes doses.

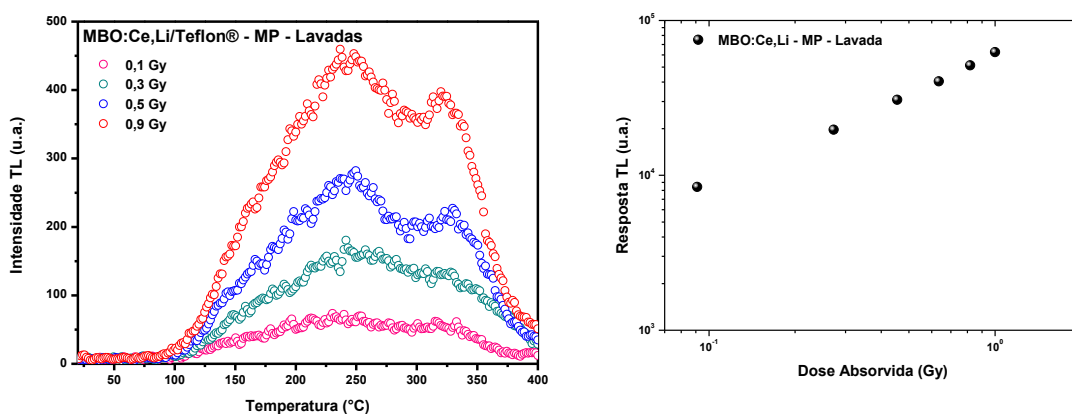


Figura 6.16: Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li-MP com a amostra lavada e curva da resposta TL em função da dose absorvida, irradiada com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) em diferentes doses.

Especificamente no caso do Li atuando como co-dopante, trabalhos anteriores reportam que foi observado um aumento significativo da sensibilidade TL quando comparado com o composto sem presença do co-dopante (PROKIC, 2000; YUKIHARA *et al.*, 2014). Alguns trabalhos (PROKIC, 2000; SOUZA, 2016) registram que esse material apresenta um único pico em torno de 290 °C e que a inserção do co-dopante não provoca alteração a estrutura da curva de emissão TL do material estudado. Sendo assim, os demais picos das amostras, produzidas no presente trabalho, que diferem de trabalhos realizados anteriormente, podem ter sido originados por diversos fatores: o próprio método de produção das amostras diferente dos registrados na literatura pode ter originado defeitos intrínsecos nas amostras gerando uma curva de emissão TL diferente da reportada na literatura; o uso de baixas temperaturas e o fato de ser um processo de preparação lento favorece a entrada dos dopantes de forma muito

diversa daquela maneira rápida; e, talvez, o processo de lavagem com peróxido de hidrogênio das amostras provoque alterações que resultam nesses picos. Vale ressaltar que todas as pastilhas foram preparadas com Teflon®, o que também pode ter afetado o sinal TL das mesmas. A influência do Teflon® em amostras de espodumênio foi estudada por d'Amorim *et al.* (2012) e foi verificado que as pastilhas desse material podem ser afetadas em dosimetria de altas doses quando aglutinadas com Teflon®.

Para comprovar uma possível influência do processo de lavagem com peróxido de hidrogênio, foram obtidas curvas de emissão TL em amostras que não passaram pelo procedimento. As curvas TL e suas respectivas respostas TL em função da dose absorvida estão dispostas nas Figuras 6.17 e 6.18. É possível verificar que, em ambas as amostras, as curvas de emissão TL se apresentam de forma diferente das curvas de emissão TL vistas nas Figuras 6.15 e 6.16. É notória a presença de um único pico bastante acentuado em torno de 294 e 288 °C, respectivamente para a amostra produzida pelo SGP e MP. Nota-se ainda, essas curvas de emissão TL são condizentes com as curvas de emissão TL registradas na literatura (PROKIC, 2000; SOUZA, 2016). Além disso, na amostra preparada pelo MP, parece começar a aparecer uma saturação do pico principal com 9 s de irradiação e um outro pico de mais alta temperatura se destaca, em torno de 350 °C. Ou seja, deve haver, a partir de então, um preenchimento dessas armadilhas mais profundas quando houve a saturação das armadilhas responsáveis pelo pico principal.

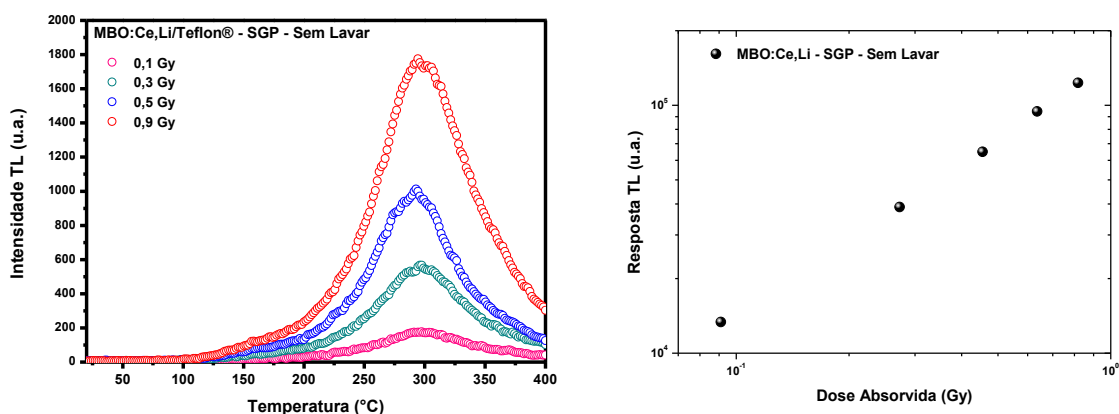


Figura 6.17: Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li-SGP da amostra sem lavar e curva da resposta TL em função da dose absorvida, irradiada com radiação beta ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$) em diferentes doses.

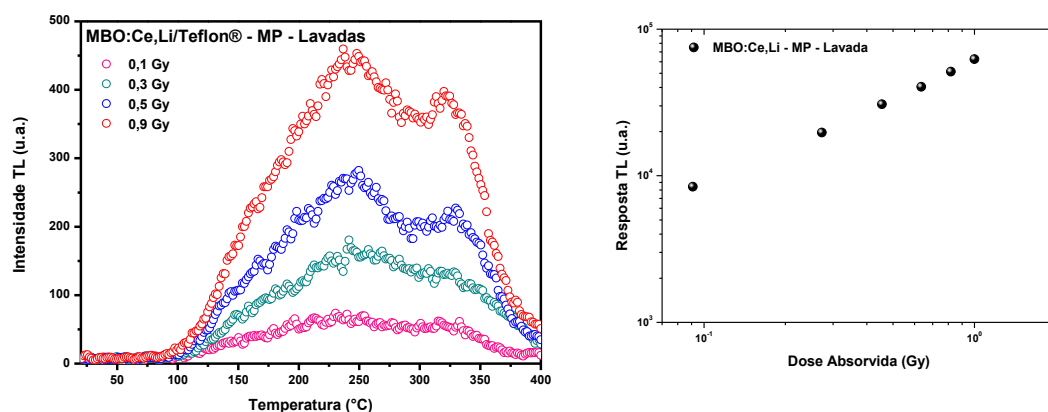


Figura 6.18: Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li-MP com a amostra sem lavar e curva da resposta TL em função da dose absorvida, irradiada com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) em diferentes doses.

A fim de obtermos uma comparação entre as curvas de emissão TL da amostra lavada com peróxido de hidrogênio e a que não passou pelo procedimento e entre ambos os métodos de produção, para verificarmos se houve qualquer tipo de mudança na curva ou intensidade TL das amostras, foi feito um gráfico comparativo e exposto na Figura 6.19.

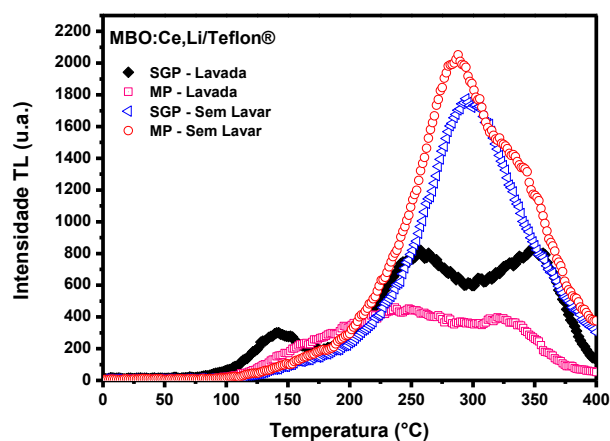


Figura 6.19: Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li - SGP e MP, com as amostras lavadas e sem lavar, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) em uma dose equivalente a 0,9 Gy.

É possível notar que ambas as amostras que não passaram pelo procedimento de lavagem apresentam uma intensidade de sinal TL significativamente mais elevada que as amostras que passaram pela lavagem com peróxido de hidrogênio. Sendo assim, pode-se afirmar que o procedimento de lavagem com peróxido de hidrogênio influencia o sinal TL. Isso porque tal processo destrói completamente a estrutura cristalina da amostra, sendo necessária uma nova calcinação em sua temperatura de formação, o que

deve provocar mudanças na disposição de defeitos do material e diminuir, assim, a quantidade de armadilhas dentro do *gap* do material das amostras lavadas com peróxido de hidrogênio.

Comparando entre si apenas as amostras lavadas com peróxido de hidrogênio, é possível notar que a produzida pelo método SGP apresenta maior intensidade de sinal TL e picos mais bem definidos. Quando comparamos todas as curvas de emissão TL, a amostra que apresenta maior intensidade de sinal TL é a produzida pelo MP sem procedimento de lavagem com peróxido de hidrogênio. É notória também, a presença de um pico TL na amostra SGP – sem lavar em torno de 330 °C, que parece coincidir com os picos de temperaturas maiores das amostras lavadas com peróxido de hidrogênio. Assim, o pico principal em torno de 290 °C pode ser formado pelos dois picos que aparecem mais definidamente nas amostras lavadas (na faixa dos 200 aos 350 °C) e/ou pela presença de impurezas que parecem favorecer a emissão das amostras sem lavar, tal como o carbono.

Vale ressaltar que as amostras que não passaram pelo procedimento de lavagem com peróxido de hidrogênio apresentam uma impressão de coloração cinza escuro, sendo esperado que houvesse auto absorções de luminescência durante as medidas ópticas e que as curvas de emissão TL não apresentassem grandes intensidades. Assim, os picos em temperaturas menores, em torno de 150 °C, que aparecem nas amostras lavadas com peróxido de hidrogênio, podem estar sofrendo auto absorção nas amostras sem lavar. Porém, o pico principal de maior intensidade TL não parece sofrer com isso, ou é pouco influenciado.

Na Figura 6.20(a).(b) podem ser vistas as curvas de emissão das amostras quando expostas a uma dose de 1 Gy de radiação X e o gráfico comparativo com as amostras irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$). Pode-se notar que as curvas de emissão TL apresentam o mesmo perfil daquele quando irradiadas com a fonte beta, Figura 6.20(b). As amostras que não passaram pelo procedimento de lavagem com peróxido de hidrogênio apresentam as maiores intensidades TL, um pico principal bem definido em torno de 290 °C. As amostras que passaram pelo procedimento de lavagem com peróxido de hidrogênio, apresentaram curvas de emissão com intensidades TL menores que aquelas que não foram lavadas com peróxido de hidrogênio, sendo a produzida pelo MP a menos intensa de todas.

Na Figura 6.20(a) pode-se notar na curva de emissão TL da amostra lavada com peróxido de hidrogênio e produzida pelo SGP apresenta um pico discreto em torno e 145 °C e outros dois mais definidos em 250 e 334 °C. Já a da amostra lavada com peróxido de hidrogênio produzida pelo MP apresenta uma banda larga com algumas saliências, indicando a presença de picos sobrepostos. Nesse caso, os níveis de energia criados pelos defeitos dentro da banda proibida devem estar próximos um do outro, o que dificulta a identificação da posição correta dos picos TL. Estes, possivelmente se encontram em 145, 232 e 318 °C.

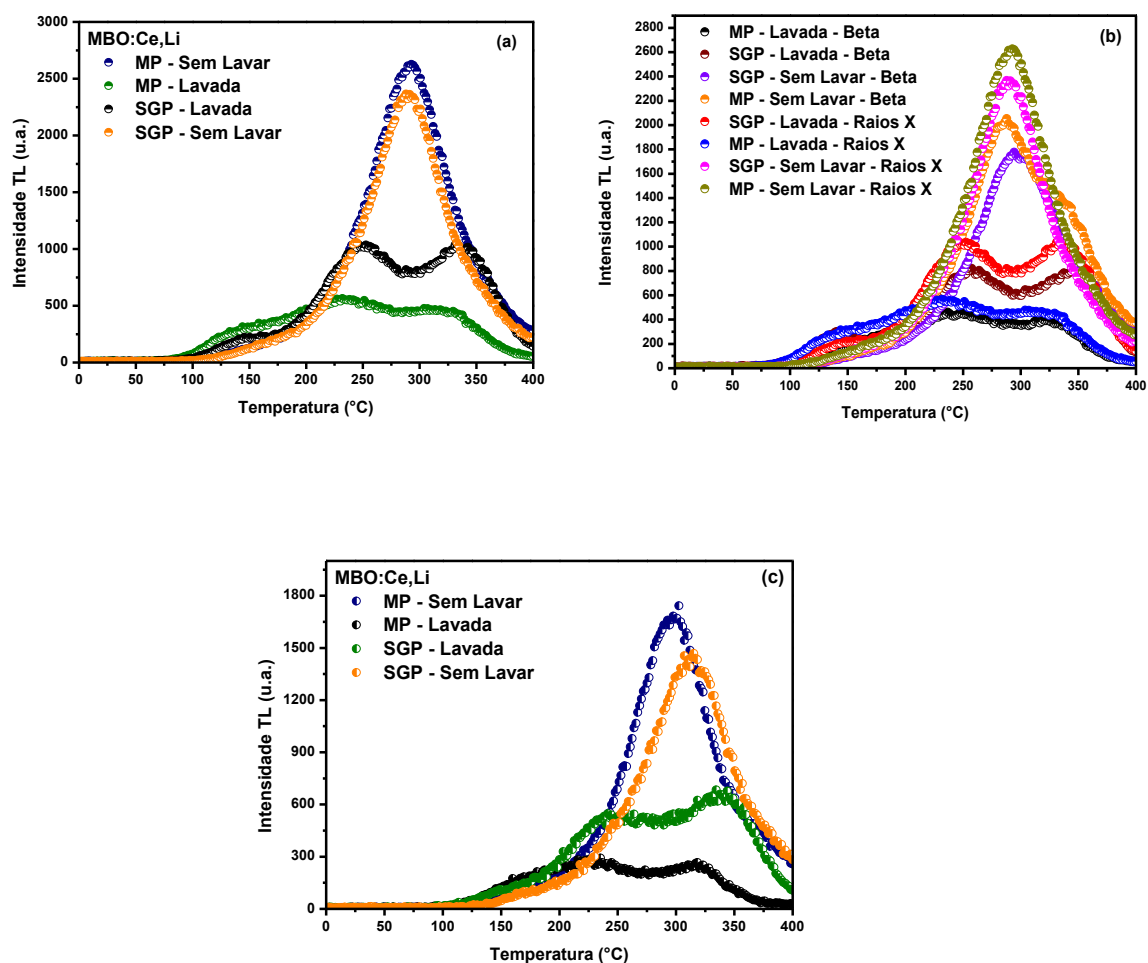


Figura 6.20: Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li - SGP e MP. Em (a) as amostras lavadas e sem lavar, irradiadas com radiação X (115 mGy/min) de 1 Gy. Em (b) comparação das amostras lavadas e sem lavar, irradiadas com radiação X (115 mGy/min) com 1 Gy e com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), de 0,9 Gy.

Na Figura 6.21 podem ser vistas as curvas de emissão das amostras quando expostas a uma dose de 1 Gy com radiação gama da fonte de ^{137}Cs . Pode-se notar que as curvas de emissão TL também apresentam comportamento similar às curvas de emissão TL das amostras quando irradiadas com a fonte beta e com radiação X. Novamente, as

amostras que não passaram pelo procedimento de lavagem com peróxido de hidrogênio apresentam as curvas com maiores intensidades TL e pico único bem definido, em torno de 302 °C para a MP e 315 °C para a SGP, sendo o mais intenso o da amostra preparada pelo MP. As amostras que passaram pelo procedimento de lavagem apresentaram curvas de emissão com intensidades TL menores que àquelas que não foram lavadas com peróxido de hidrogênio, sendo a da produzida pelo MP a menos intensa. As amostras não lavadas com peróxido de hidrogênio apresentam picos em torno de 224 e 316 ° para o MP e 241 e 337 °C para as produzidas pelo SGP. Pode-se verificar que o pico inicial que aparecia nas amostras lavadas com peróxido de hidrogênio, em torno de 145 °C, não é evidenciado mas irradiadas com radiação gama da fonte de ^{137}Cs . Também é notada uma diminuição na intensidade TL dos picos em torno de 224 e 241 °C.

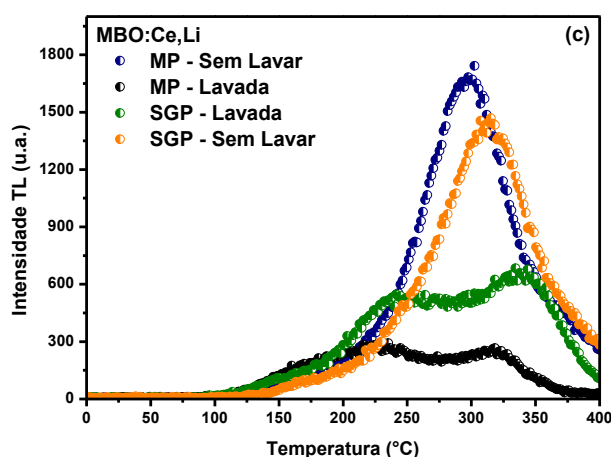


Figura 6.21: Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li - SGP e MP, com as amostras lavadas e sem lavar, irradiadas com radiação γ (^{137}Cs) com uma dose de 1 Gy.

Em amostras dopadas com Ce, há uma explicação para como esses íons se comportam na estrutura cristalina do material e seu auxílio para a luminescência TL. A Figura 6.22 ilustra uma esquematização do que acontece quando o Ce é inserido em um composto como dopante e como ele favorece o processo de luminescência. Quando esses íons são inseridos como dopante na matriz cristalina de um composto, a princípio no estado Ce^{3+} , os íons de Ce criam níveis de energia que, geralmente, ficam localizados dentro do *gap* do material. Para o caso do Ce^{3+} , tais níveis devem ficar próximos à banda de valência do composto, agindo então como níveis “doadores de estado”. Ou seja, esses íons atuam como armadilha para buracos durante o processo de

irradiação (explicado na secção 4.3, página 26). A captura de um buraco faz com que os íons de Ce^{3+} passem para o estado Ce^{4+} . Durante a realização da leitura TL do material já irradiado, um elétron recebe energia suficiente para sair de uma armadilha, indo para a banda de condução, posteriormente ele pode se recombinar com o buraco (Secção 4.3, página 26). Quando o material lido contém íons de Ce, o elétron pode se recombinar com um íon de Ce^{4+} . Essa recombinação, faz com que o íon de Ce^{4+} fique em um estado excitado $(\text{Ce}^{3+})^*$. Ao voltar para o estado fundamental, o íon em estado excitado libera uma emissão característica do Ce^{3+} . Portanto, os íons de Ce^{3+} atuam como centros de recombinação durante a fase de aquecimento da leitura TL. (YUKIHARA, MILLIKEN & DOULL, 2014)

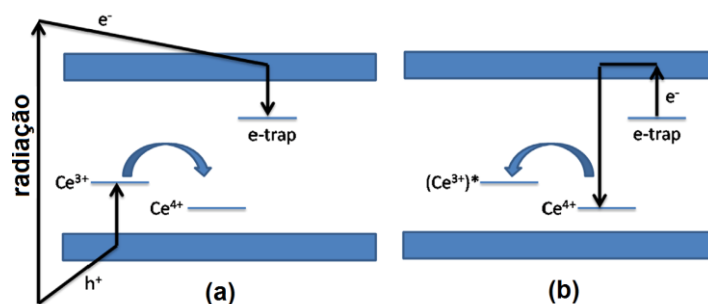


Figura 6.22: Mecanismo associado à emissão TL do MBO com Ce^{3+} . (a) Durante o processo de irradiação são criados elétrons livres (e^-) e buracos (h^+). Os elétrons podem ficar aprisionados em armadilhas de elétrons ($e\text{-trap}$), enquanto os buracos podem ser aprisionados no nível do íon de Ce^{3+} , convertendo-o em íon de Ce^{4+} . (b) Durante a leitura, os elétrons são liberados, convertendo o íon de Ce^{4+} em $(\text{Ce}^{3+})^*$. Ao voltar para o estado fundamental, há emissão característica do íon de Ce^{3+} . Adaptado de (YUKIHARA, MILLIKEN & DOULL, 2014)

Esse comportamento dos íons de Ce^{3+} também podem estar acontecendo nas amostras do presente trabalho. Porém, além da dopagem com lantanídeos, observou-se que o uso do Li como co-dopante aumenta as propriedades de luminescência de vários materiais (XIE *et al.*, 2010; KANG *et al.*, 2010; ORANTE *et al.*, 2011; YUKIHARA *et al.*, 2017), incluindo MgO e MgB_4O_7 (YUKIHARA *et al.*, 2017). Possivelmente esse aumento ocorre porque o Li entra na rede cristalina dos materiais fornecendo compensação de carga para a substituição de íons bivalentes (como o Mg^{2+}) ou por lantanídeos trivalentes (por exemplo, Ce^{3+}), favorecendo a luminescência dos materiais (*ibid.*). Lembrando que as amostras de MBO produzidas no presente trabalho têm co-dopagem de Li. Os íons de Li^+ , em geral, estão relacionados como níveis que capturam

elétrons, são armadilhas de elétrons. Isso favorece uma grande combinação de pares elétrons-buracos ou elétrons e sítios de Ce^{3+} (*ibid.*).

6.4.1.2. Amostras de $\text{M}^{10}\text{BO}:\text{Ce},\text{Li}$

Na Figura 6.23 e 6.24 são mostradas as curvas de emissão TL no $\text{M}^{10}\text{BO}:\text{Ce},\text{Li}$, quando exposto a radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), radiação gama (^{137}Cs) e radiação X (115 mGy/min), respectivamente, todas com dose de 1 Gy. Para essas amostras a porcentagem de dopante e co-dopante foi aumentada visando uma maior sensibilidade à radiação. As amostras não passaram por procedimento de lavagem com peróxido de hidrogênio e foi utilizado como reagente precursor o ácido bórico enriquecido com ^{10}B , visando a dosimetria de nêutrons lentos.

As curvas de emissão TL na Figura 6.23, mostra que a amostra produzida pelo SGP-Beta e pelo SGP-Raios X apresentam curvas TL semelhantes diferindo apenas nas suas intensidades. Todas apresentam dois picos na curva TL, sendo o primeiro mais evidente na curva da amostra de MP-Beta. O pico principal dessas curvas estão em torno de 294 °C, o mais intenso, possivelmente associado às transições eletrônicas do Ce^{3+} (DORENBOS, 2000); e um menos intenso em torno de 174 °C (MP-Beta) e 168 °C (SGP-Beta e SGP-Raios X). Ao se comparar com as amostras da Figura 6.19, nota-se que há um aumento na intensidade TL, provavelmente relacionada com o aumento na porcentagem de dopante e co-dopante na pastilha.

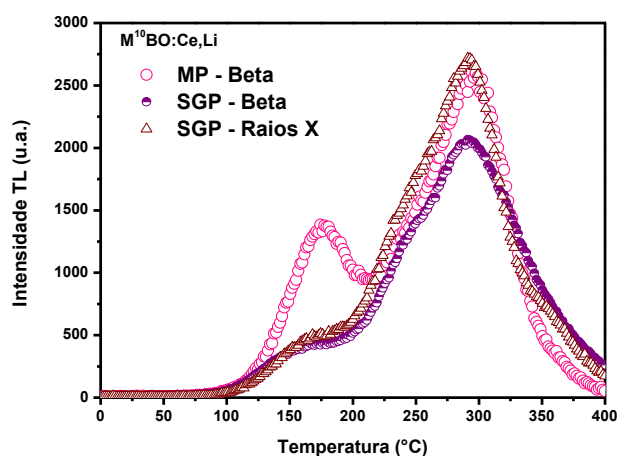


Figura 6.23: Curva de emissão TL do $\text{M}^{10}\text{BO}:\text{Ce},\text{Li}$ - SGP e MP, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e $\text{M}^{10}\text{BO}:\text{Ce},\text{Li}$ -SGP irradiadas com radiação X (115 mGy/min) todos a uma dose de 1 Gy.

A radiação beta é pouco penetrante e tem mais poder de ionização maior do que da radiação X, que é mais penetrante e ioniza a amostra num volume maior. Visto que a radiação beta realiza quase que toda a deposição de energia na superfície da amostra, e ioniza fortemente essa região de interação, as armadilhas que são ocupadas primeiro podem saturar mais rapidamente, já que o volume ionizado é pequeno. Com isso, armadilhas de elétrons em outros níveis de energia passam a ser populadas e novos picos TL podem surgir. Assim, com a irradiação da amostra com radiação beta, aparecem picos TL mais definidos em temperaturas diversas do que ocorre para a irradiação X. Aparentemente, o pico em torno de 300 °C é o primeiro a ser populado. Outros picos de menor temperatura parecem ser populados na sequência.

Na Figura 6.24, pode-se verificar as curvas de emissão de ambos os métodos quando expostos a radiação gama (^{137}Cs). É possível notar que a amostra produzida pelo SGP tem, novamente, um pico discreto em torno de 196 °C e um mais intenso em torno de 308 °C. Para a amostra produzida pelo MP, temos dois picos bem definidos: um menos intenso em torno de 180 °C e outro mais intenso em 308 °C. Vale ressaltar que, diferente do que aconteceu quando as amostras foram expostas a radiação beta, aqui a amostra que tem maior intensidade TL é a SGP para o pico mais intenso. Quando olhamos o pico de menor intensidade TL, vemos que ele é mais intenso para a amostra preparada pelo MP, o mesmo aconteceu nas amostras irradiadas com a fonte beta. Isso significa que a amostra produzida pelo MP deve conter um número de armadilhas menos profundas maior do que as amostras produzidas pelo SGP. No caso das armadilhas mais profundas, o número deve ser maior para as amostras via SGP.

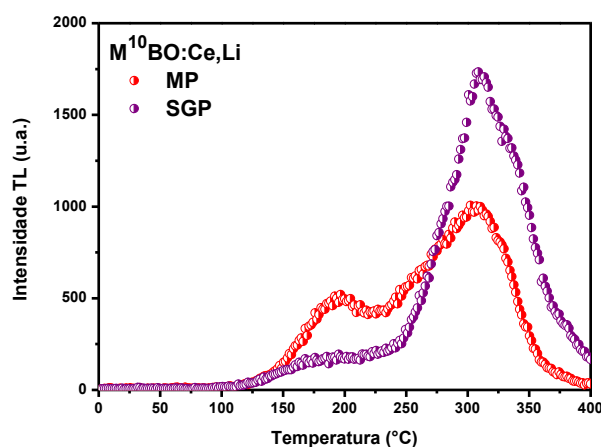


Figura 6.24: Curva de emissão TL do $M^{10}\text{BO:Ce,Li}$ – SGP e MP irradiadas com radiação gama (^{137}Cs) a uma dose de 1 Gy.

6.4.1.3. Amostras de MBO:Dy,Li

Na Figura 6.25(a)-(e) são mostradas as curvas de emissão no MBO:Dy,Li, quando expostos a radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e suas curvas de dose absorvida em relação a resposta TL.

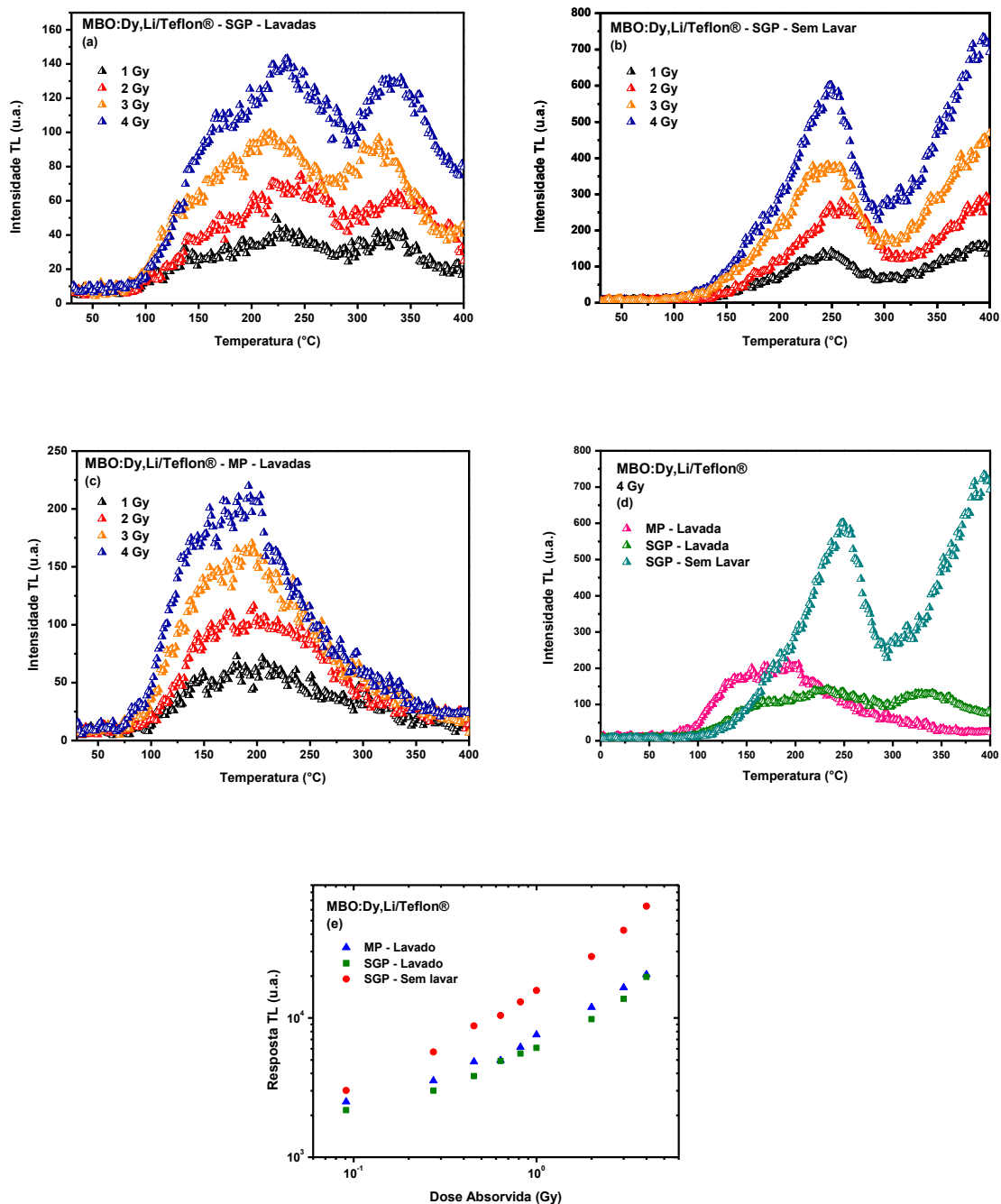


Figura 6.25: Curvas de emissão TL (a, b, c, d) das MBO:Dy,Li – SGP e MP, das amostras lavadas e sem lavar, e suas curvas da resposta TL em função da dose absorvida (e), irradiada com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) em diferentes doses.

As curvas de emissão TL da amostra de MBO:Dy,Li – SGP – lavadas com peróxido de hidrogênio, Figura 6.25(a), mostram dois picos distintos, porém como estão alargados, possivelmente há uma convolução de outros picos: um em torno de 233 e 332 °C. É possível notar também que, mesmo irradiando essas amostras com uma dose de 4 Gy, equivalente a 44 s de irradiação, sua intensidade TL é consideravelmente baixa. O mesmo se repete para as amostras produzidas pelo MP, Figura 6.25(c), e que passaram pelo procedimento de lavagem. Essa última apresenta um único pico de emissão TL bastante alargado, indicando possibilidade de sobreposição de outros picos, em torno de 192 °C.

Na Figura 6.25(b) também é visto o gráfico das amostras de MBO:Dy,Li – SGP – Sem Lavar, com curva de emissão TL com dois picos em 248 e 393 °C. É possível notar que o primeiro pico, em torno de 248 °C, sofre um pequeno deslocamento com o aumento da dose. O segundo, em 393 °C, termina após a temperatura de 400 °C. Medidas após a temperatura de 400 °C não foram realizadas por que é a partir dessa temperatura que ocorre a decomposição térmica do Teflon que foi usado para aglutinar as pastilhas. Sendo assim, o segundo pico, nesse estudo, ficou impossibilitado de ser estudado. Para essas amostras o procedimento de lavagem também pode ter causado uma reestruturação dos defeitos na matriz cristalina das amostras, como ocorreu para as amostras com MBO:Ce,Li, causando a mudança na curva de emissão TL das mesmas. Vale ressaltar que as amostras sem lavar apresentam uma impressão de coloração cinza, sendo esperado que houvesse auto absorções de luminescência e que suas curvas de emissão TL não apresentassem grandes intensidades. Porém, quando comparamos as curvas de emissão TL de todas as amostras de MBO:Dy,Li, Figura 6.25(d), preparadas por ambos os métodos, lavadas e sem lavar com peróxido de hidrogênio, nota-se que a amostra que não foi lavada é a que apresenta maior intensidade TL. Ainda na Figura 6.25(d), nota-se que a produzida pelo método MP apresenta maior intensidade de sinal TL entre 100 e 240 °C, com um pico bastante alargado, indicando uma sobreposição de picos.

Em compostos de MBO:Dy, é esperado que os picos de emissão TL sejam em torno de 480 e 580 nm correspondentes a emissões Dy^{3+} (KARALI *et al.*, 2002). Na amostra produzida pelo SGP – Lavada, o pico em torno de 332 °C é o que deve estar associado as transições eletrônicas do Dy^{3+} em 580 nm. Já para a amostra produzida pelo MP – Lavada, o pico de 192 °C está associado a transição eletrônica Dy^{3+} em

480 nm. Vale ressaltar que trabalhos reportados na literatura sobre as curvas de emissão do MBO:Dy (SOUZA *et al.*, 2014; LOCHAB *et al.*, 2007; KARALI *et al.*, 2002; SOUZA, FERRARI & FREITAS, 1993; POTIENS JUNIOR, 1992), mostram que esse material apresenta grande intensidade TL, o que não foi verificado para as amostras produzidas no presente trabalho. Além disso, os íons de Dy, diferente do que acontece com os compostos dopados com íons de Ce, se comportam como armadilhas de elétrons, Figura 6.26.

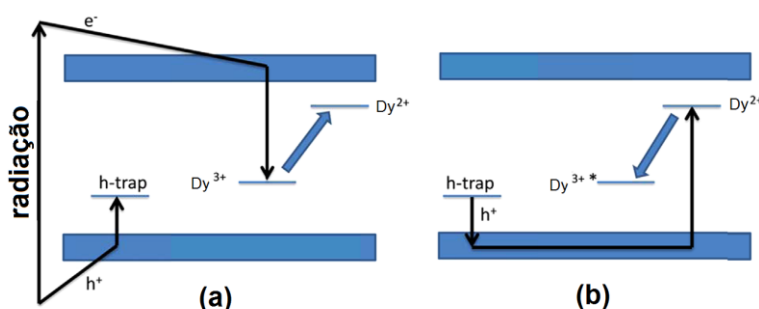


Figura 6.26: Mecanismo proposto associado à emissão TL do MBO com Dy^{3+} . (a) Mecanismo durante o processo de irradiação são criados elétrons livres (e^-) e os buracos (h^+). Buracos podem ficar aprisionados em armadilhas de buracos (h -trap), enquanto que os elétrons podem ser aprisionados no nível do íon de Dy^{3+} , convertendo-o em íon de Dy^{2+} . (b) Durante a leitura, os elétrons são liberados, convertendo o íon de Dy^{2+} em $(Dy^{3+})^*$. Ao voltar para o estado fundamental, há emissão característica do íon de Dy^{3+} . Adaptado de (YUKIHARA, MILLIKEN & DOULL, 2014)

Em compostos dopados com Dy, os níveis de energia dos íons de Dy^{3+} também se encontram dispostos no *gap* do material, só que mais próximos da banda de condução. Dessa forma, durante o processo de irradiação (Seção 4.3, página 26), elétrons livres e buracos são criados. Os buracos ficam eventualmente aprisionados em armadilhas de buracos próximas a banda valência, e os elétrons podem ser capturados por armadilhas de elétrons ou por níveis de energia dos íons de Dy^{3+} , transformando-o em Dy^{2+} . Quando o material realiza a leitura TL, elétrons são liberados e se recombinam com um buraco, transformando os íons de Dy^{2+} em $(Dy^{3+})^*$ no estado excitado. Ao retornar para o seu estado fundamental, emite sinal característico do Dy^{3+} (YUKIHARA, MILLIKEN & DOULL, 2014).

De acordo com esse mecanismo, os íons de Dy^{3+} funcionam como armadilhas para elétrons. O mesmo acontece com os íons de Li^+ . Em amostras que apresentam Dy^{3+} e Li^+ , por ambos se comportarem como armadilhas de elétrons, acaba gerando

competições entre esses íons na hora da captura de elétrons. Isso é o que pode estar acontecendo nas amostras produzidas nesse trabalho. Consequentemente, ocasiona diminuição na intensidade do sinal TL, visto que diminui a possibilidade de recombinação de pares elétron-buraco geradora do sinal TL.

6.4.1.4. Amostras de MBO:Eu

Visto que as amostras não lavadas com peróxido de hidrogênio, até aqui estudadas, apresentaram maiores intensidades TL quando comparadas com as amostras lavadas com peróxido de hidrogênio, para a série de amostras de MBO:Eu, SGP e MP, foi escolhido não realizar o procedimento de lavagem.

As amostras produzidas via SGP apresentaram uma impressão de coloração em tons de cinza médio a claro. Já as amostras produzidas via MP, apresentaram impressão de coloração na cor preta. Testes com irradiação beta, gama e radiação X foram realizados para ambas as amostras, porém para o caso das amostras via MP elas não apresentaram sinal TL. Isso indica que, para essa amostra, especificamente, o processo de auto-absorção da luz emitida é intenso o suficiente para que a amostra não apresente emissão TL. Portanto, para o caso dessa série de amostras, apenas a rota SGP se mostrou satisfatória, visto que as mesmas apresentaram curvas de emissão TL.

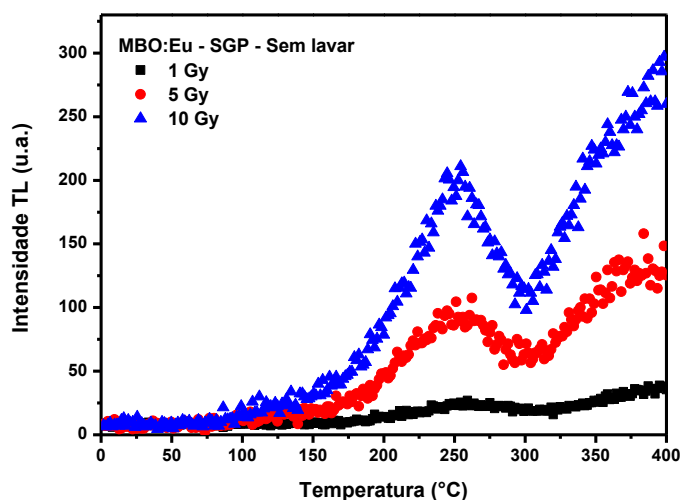


Figura 6.27: Curva de emissão TL do MBO:Eu - SGP irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com doses de 1, 5 e 10 Gy.

Também foram preparadas, amostras, por ambos os métodos, com ^{10}B . As mesmas foram expostas a radiação beta, gama, X e nêutrons. Porém, não apresentaram

sinal TL para as medidas realizadas. Um melhor aprimoramento dos métodos ou uso de outros, tal qual a síntese de estado sólido ou mesmo o método da combustão se mostraram mais eficazes para produção dessas amostras.

6.4.1.5. Amostras de LBO

Na Figura 6.28 são mostradas as curvas de emissão das amostras produzidas por SGP e irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$): LBO:Dy com duas fontes de lítio distintas, uma usando carbonato de lítio e a outra, nitrato de lítio; e LBO:Dy,Mn.

Como se pode notar na Figura 6.28, a mudança do reagente precursor da fonte de lítio fez com que tanto a intensidade TL quanto a posição dos picos TL mudassem, mostrando a sensibilidade aos reagentes precursores. Pode-se verificar que a amostra preparada com nitrato é a que apresenta maior intensidade TL das três ilustradas. Ela apresenta dois picos TL, em torno de 139 e 368 °C, e indica a presença de demais picos sobrepostos. Já a amostra produzida com carbonato apresenta, também, dois picos nítidos em torno de 129 e 294 °C. E a amostra dopada com Dy,Mn, apresenta um pico na região de 110 °C, de baixíssima intensidade TL, e indica a formação um outro em torno dos 400 °C, possivelmente também de baixa intensidade TL.

O uso de diferentes reagentes precursores como fonte de lítio foi feito para investigar a variação provocada na sensibilidade do material, visto que a literatura afirma que o LBO é extremamente sensível os reagentes precursores usados, além dos dopantes. A Figura 6.28 mostra exatamente isso, curvas de emissão TL completamente diferentes, não apenas em intensidade, mas também em forma, para amostras preparadas igualmente utilizando apenas reagentes precursores de Li diferentes. Isso demonstra que não só o método de preparação é importante nas propriedades ópticas das amostras, mas que a escolha dos reagentes de partida é crucial.

Foram realizadas produções de uma grande quantidade de amostras de LBO dopadas: LBO:Dy – MP, LBO:Dy,Mn – MP, LBO:Eu e LBO:Ce por ambos os métodos, SGP e MP. Porém elas não chegaram a apresentar formação de fase única, tampouco se mostraram sensíveis a doses até 10 Gy de radiação beta. As únicas amostras que apresentaram curva de emissão TL, apesar da baixa intensidade, são as de LBO:Dy – SGP – nitrato, LBO:Dy – SGP – carbonato e LBO:Dy,Mn – SGP.

A baixa intensidade TL dessas amostras pode indicar que elas não apresentam uma quantidade grande de defeitos intrínsecos, visto que as temperaturas de formação

são bastante baixas, quando comparado com outros métodos da literatura, Tabela 6.3, e o resfriamento é lento, o que favorece o arranjo dos íons na estrutura cristalina de forma mais organizada.

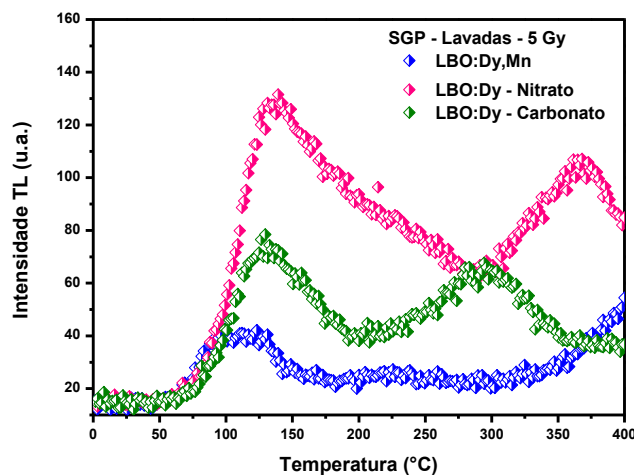


Figura 6.28: Curvas de emissão TL das amostras de LBO dopadas via SGP, lavadas, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) a uma dose de 5 Gy.

Visto que as amostras de LBO não apresentaram bons resultados nas curvas de emissão TL, demais irradiações não foram realizadas para essas amostras. Vale ressaltar que ambos os métodos de produção se mostraram eficientes para a produção de amostras de LBO puras, porém para produção de amostras dopadas esses métodos não se apresentaram satisfatórios.

6.4.2. Influência do tamanho do grão nas curvas de emissão TL

A Figura 6.29 mostra curvas de emissão TL da amostra produzida pelo $\text{M}^{10}\text{BO}:\text{Ce},\text{Li}$ - SGP com diferentes granulometrias e irradiadas com nêutrons com uma dose de cerca de 10 mGy. Vale ressaltar que as amostras estavam dispostas na parte da frente da esfera de Bonner e em frente a fonte de Am+Be, sendo assim, estavam sendo irradiadas com nêutrons rápidos e térmicos, apesar da probabilidade de interação com nêutrons rápidos ser extremamente baixa. Nota-se um pico bem definido, em 299 °C, com intensidade TL baixa quando comparada com as outras exposições dessa amostra, e possivelmente associado às transições eletrônicas do Ce^{3+} (DORENBOS, 2000). Entretanto, esse pico parece ser a convolução de mais de um deles, principalmente com alguns menos intensos em menores temperaturas.

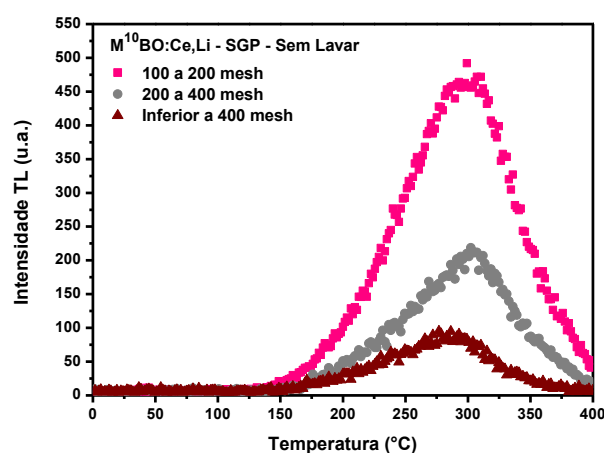


Figura 6.29: Curva de emissão TL em função do tamanho de grão da amostra de $M^{10}BO:Ce,Li$ - SGP, com amostras sem lavar, irradiadas com nêutrons com uma dose de 10 mGy.

O efeito do tamanho do grão no comportamento TL após irradiação com nêutrons verificado foi de que quanto menor é o grão usado nas pastilhas, menor é a intensidade TL emitida por elas, como pode ser visto no gráfico da Figura 6.29. Há um pequeno deslocamento do pico TL, ficando em 299 °C para as amostras com granulometria entre 100 e 200 *mesh*, 302 °C para 200 a 400 *mesh*; e em 286 °C, para tamanhos inferiores a 400 *mesh*. Esse comportamento de diminuição do sinal TL com a diminuição da granulometria é esperado, pois há um maior espalhamento do sinal luminoso quanto menor for o tamanho do grão nas pastilhas.

A mesma análise foi realizada para as amostras de $M^{10}BO:Ce,Li$, Figura 6.30 irradiadas com radiação beta e irradiada com radiação gama, Figura 6.31, a fim de verificar se o mesmo comportamento apresentado na Figura 6.29 se repetia para os outros tipos de radiação. A Figura 6.30(a) mostra o gráfico da $M^{10}BO:Ce,Li$ – SGP – lavada e observa-se que a intensidade TL também diminui com a diminuição da granulometria da amostra. O mesmo pode ser observado no gráfico da Figura 6.30(b), $M^{10}BO:Ce,Li$ – MP – lavada, só que de forma mais sutil. Isso indica que para radiações do tipo partículas, as interações com o material se dão de maneiras semelhantes e diminuem com a granulometria do material.

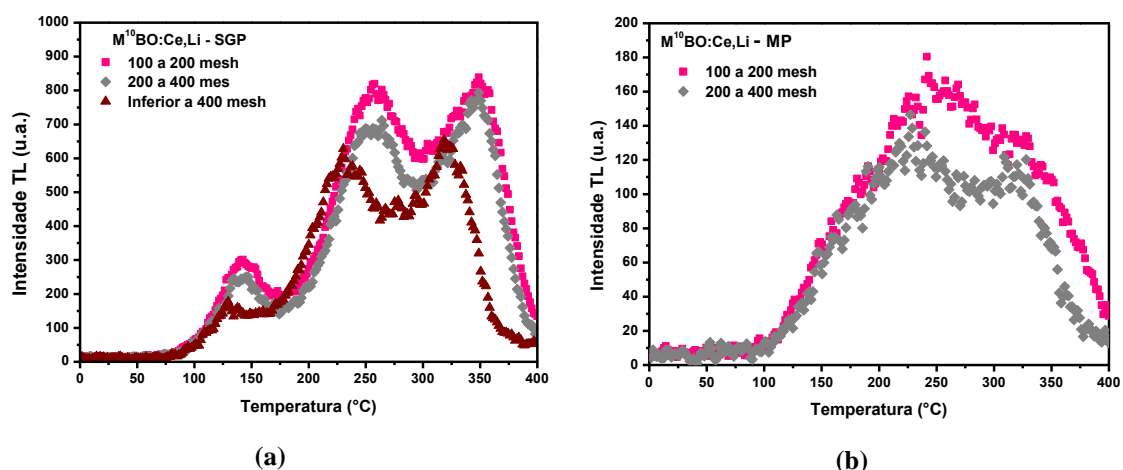


Figura 6.30: Curva de emissão TL em função do tamanho de grão da amostra lavadas e irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$). (a) $\text{M}^{10}\text{BO}:\text{Ce},\text{Li}$ - SGP com dose de 0,9 Gy; (b) $\text{M}^{10}\text{BO}:\text{Ce},\text{Li}$ - MP com dose de 0,3 Gy.

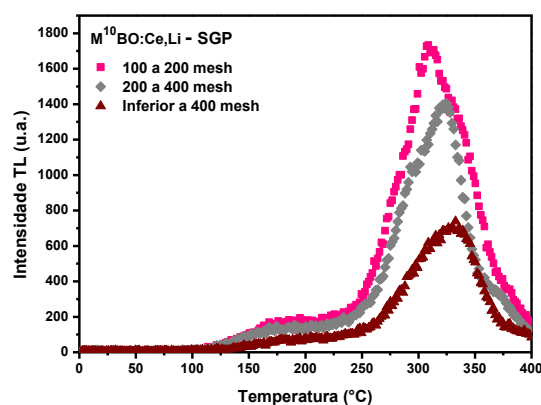


Figura 6.31: Curva de emissão TL em função do tamanho de grão da amostra de $\text{M}^{10}\text{BO}:\text{Ce},\text{Li}$ - SGP, com as amostras sem lavar, irradiadas com radiação gama (^{137}Cs) com dose de 1 Gy.

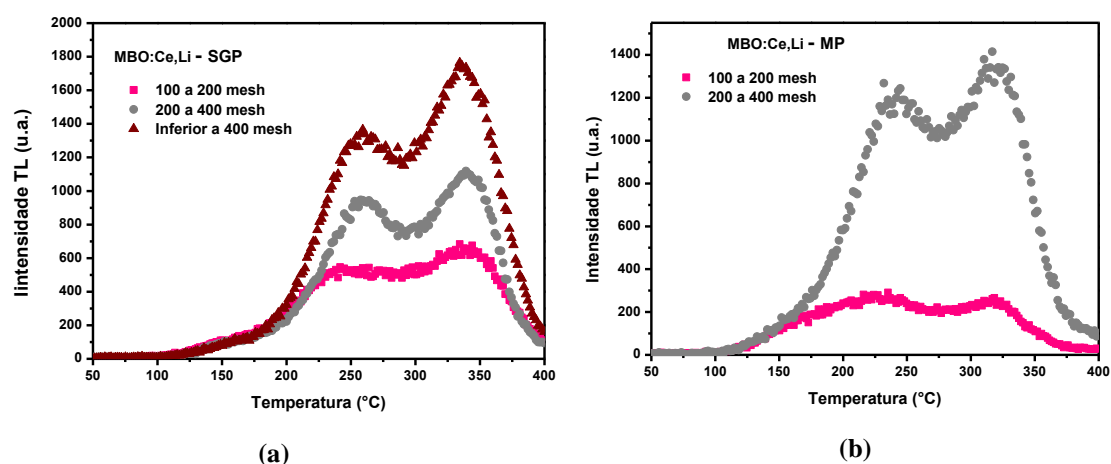


Figura 6.32: Curva de emissão TL em função do tamanho de grão da amostra lavadas e irradiadas com radiação gama (^{137}Cs) com dose de 1 Gy. (a) $\text{MBO}:\text{Ce},\text{Li}$ - SGP (b) $\text{MBO}:\text{Ce},\text{Li}$ - MP.

Na Figura 6.32 temos a amostra de $M^{10}BO:Ce,Li$ – SGP(a) e MP(b) irradiada com radiação gama. Observa-se em ambos os gráficos, o aumento da intensidade TL com a diminuição da granulometria da amostra. Caso as amostras fossem nanopartículas, visto que o SGP e MP são métodos de produção reportados na literatura como métodos com condições para a produção de nanopartículas, era esperado que para os casos de irradiação com fótons, a intensidade TL diminuísse com a redução da granulometria. O comportamento contrário deveria acontecer para a interação com os nêutrons. Porém, no caso do presente trabalho, os tamanhos usados para a análise são na ordem de micrômetros.

6.4.3. Reprodutibilidade do Sinal TL

A possibilidade de reutilização de um dosímetro, mantendo suas propriedades TL entre as irradiações e tratamento térmico adequado, é uma das principais características desejadas em um TLD. Assim, se faz necessário verificar a homogeneidade das pastilhas produzidas a fim de fazer um controle de qualidade das mesmas através de testes de reprodutibilidade.

Para a realização do teste de reprodutibilidade, é necessário que o lote de pastilhas seja submetido a alguns procedimentos. Primeiro, devem passar por um tratamento térmico adequado, a fim de eliminar qualquer sinal luminescente remanescente. Depois, as pastilhas devem ser irradiadas com uma dose conhecida de uma fonte de radiação devidamente calibrada e com boa uniformidade do feixe, assegurando que todas as pastilhas do lote estejam dentro do campo de irradiação. Por último, sua luminescência deve ser obtida em uma leitora TL. Para um eventual uso dessas pastilhas como dosímetros, esses passos, tratamento térmico – irradiação – leitura, devem ser repetidos por uma determinada quantidade de vezes a fim de se ter uma informação estatística e quaisquer dosímetros que estiverem fora dos limites de tolerância especificados devem ser rejeitados (FURETTA, 1937).

No presente trabalho foram realizados testes de reprodutibilidade seguindo o ciclo descrito acima de tratamento térmico – irradiação – leitura, repetindo 5 vezes (M_1 a M_5) para cada lote de amostras. Em seguida, foi calculado o valor médio das leituras (\bar{x}) e seus respectivos desvios padrões (s). Todas as amostras estavam em forma de pastilha com 40 mg de massa, na proporção de 1 g de material para 1 g de Teflon®. Todas elas foram irradiadas com uma fonte beta ($^{90}Sr+^{90}Y$) em doses únicas para cada ciclo e lote, levando em consideração a sensibilidade intrínseca de cada pastilha.

Foram adotados dois critérios de seleção das pastilhas. Na primeira etapa, foram descartadas aquelas que se encontraram fora dos critérios estabelecidos pela ISO 12794:2000 (ISO 2000), com coeficiente de variância ($s\%$) com valor igual ou maior a 15%. Na segunda etapa, no teste de homogeneidade de lote, foram descartadas as pastilhas que exibiram variância maior que $\bar{x} \pm 1s$, também levando em consideração os critérios adotados pela ISO 2000.

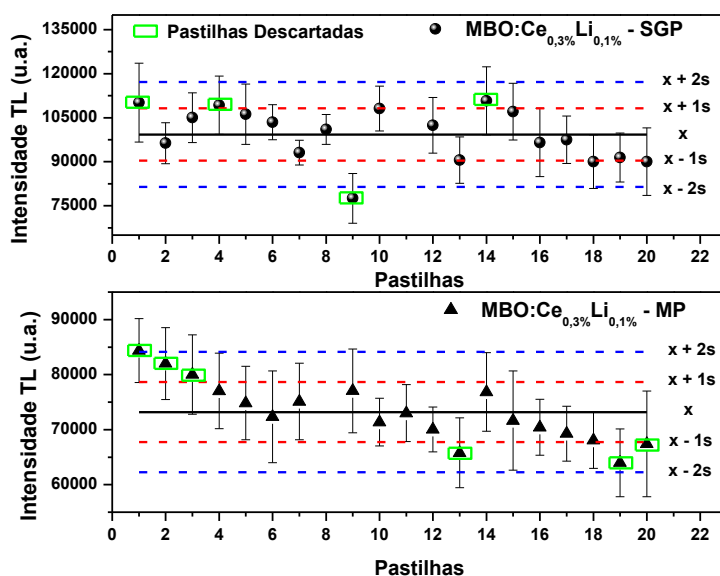
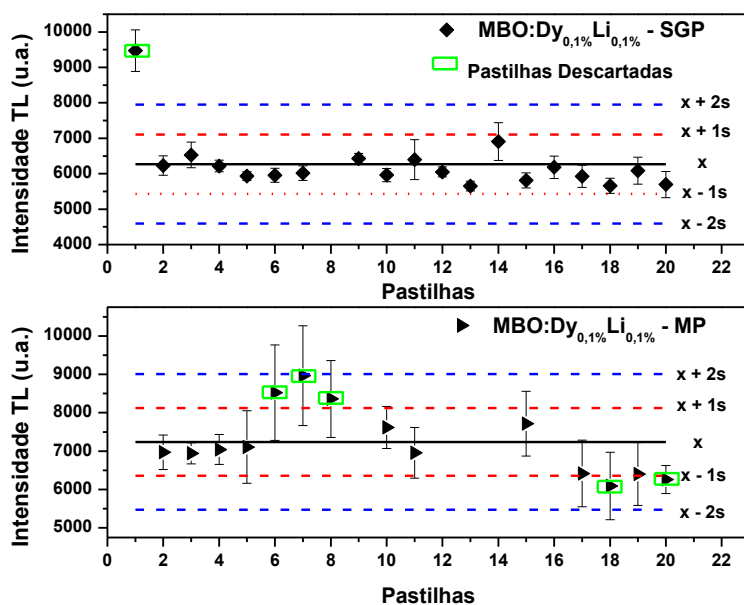
Nas Tabelas 6.6 a 6.9 (todas estão listadas em Anexos – item 9.1.) são apresentados os dados da primeira parte do teste de reprodutibilidade de quatro tipos de amostras, suas respectivas leituras (M_1 a 5) e as pastilhas descartadas destacadas em vermelho. A quantidade de pastilhas descartas nessa primeira etapa estão listadas na Tabela 6.10 – Descarte 1, ressaltando que todas foram verificadas de acordo com os critérios estabelecidos pela ISO 12794:2000 (ISO 2000). É possível notar que os lotes de pastilhas das amostras de MBO:Ce,Li são os que apresentam menor coeficiente de variância ($s\%$), apresentando os melhores resultados nos testes de reprodutibilidade, quando comparado com o lote de MBO:Dy,Li.

Na segunda etapa, que pode ser chamada também de teste de homogeneidade de lote, foram descartadas as pastilhas que exibiram variância maior que $\bar{x} \pm 1s$, também levando em consideração os critérios adotados pela ISO 2000. Nos gráficos da Figuras 6.33 e 6.34, a linha cheia representa os valores médios das leituras TL, as linhas pontilhadas mais externas (em azul) correspondem ao intervalo de $\bar{x} \pm 2s$ e as mais internas (em vermelho) o intervalo de $\bar{x} \pm 1s$. Qualquer pastilha cujo sinal TL ultrapassou o intervalo de $\bar{x} \pm 1s$ foi descartada. Nas Figuras 6.33 e 6.34 podem ser vistas as distribuições das pastilhas na segunda etapa de seleção. Na finalização dessa etapa, também, foram listadas a quantidade de pastilhas descartadas por cada lote de amostras na Tabela 6.10 – Descarte 2.

Ao final das duas etapas de seleção, todos os lotes apresentaram descarte de pastilhas, sendo o lote com menor descarte o de MBO:Dy,Li - SGP. O lote que apresentou maior descarte de pastilhas foi o de MBO:Dy,Li -MP, com uma quantidade de 11 pastilhas descartadas. No lote de MBO:Ce,Li, ocorreu o descarte de 05 pastilhas para o SGP e 07 pastilhas para o MP. A Tabela 6.10 mostra o quantitativo de descarte nas duas etapas de seleção das pastilhas. É possível notar nessa tabela que, apesar do alto $s\%$ para a amostra de MBO:Dy,Li - SGP, essa amostra apresenta uma taxa baixa de descarte para um lote contendo 20 pastilhas.

Tabela 6.10: Coeficiente de variância (s%) do lote de pastilhas.

Lote	Método de Produção	s(%)	Descarte 1	Descarte 2	Total
MBO:Ce,Li - Lavada	SGP	9,00	1	4	5
	MP	7,47	1	6	7
MBO:Dy,Li - Lavada	SGP	13,38	1	1	2
	MP	12,22	6	5	11

Figura 6.33: Reprodutibilidade das pastilhas de MBO:Ce,Li - SGP e MP irradiadas com 1 Gy de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$).Figura 6.34: Reprodutibilidade das pastilhas de MBO:Dy,Li - SGP e MP irradiadas com 1 Gy de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$).

6.4.4. Cálculos de Grandezas Dosimétricas

Tendo como base os resultados dos testes de reprodutibilidade das amostras e a homogeneidade do lote, foram calculadas algumas grandezas dosimétricas para cada lote de amostras: fator de calibração (F_C), fator de sensibilidade (F_S) e dose mínima detectável do lote (D_{\min}). Os resultados para cada amostra encontram-se dispostos nas Tabelas 6.11 e 6.12. Aqui os cálculos foram realizados com as mesmas amostras utilizadas para os testes de reprodutibilidade.

Tabela 6.11: Grandezas dosimétricas das pastilhas de MBO:Ce,Li - SGP e MP, irradiadas 1 Gy com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e uma granulometria de 100 a 200 mesh. Pastilhas que não constam valores, correspondem àquelas descartadas na primeira etapa de seleção. Em que: fator de calibração (F_C), fator de sensibilidade (F_S) e dose mínima detectável do lote (D_{\min}).

Pastilhas	SGP			MP		
	$F_C \cdot 10^{-6}$	F_S	$D_{\min} \text{ (Gy)}$	$F_C \cdot 10^{-5}$	F_S	$D_{\min} \text{ (Gy)}$
1	9,08	0,88	0,02	1,19	0,84	0,02
2	0,104	1,01		1,22	0,87	
3	9,52	0,92		1,25	0,89	
4	9,15	0,89		1,30	0,92	
5	9,42	0,91		1,34	0,95	
6	9,66	0,94		1,38	0,98	
7	1,07	1,04		1,33	0,95	
8	9,90	0,96		-	-	
9	0,129	1,25		1,30	0,92	
10	9,25	0,90		1,40	1,00	
11	-	-		1,37	0,97	
12	9,77	0,95		1,43	1,01	
13	1,10	1,07		1,52	1,08	
14	9,03	0,88		1,30	0,92	
15	9,34	0,91		1,40	0,99	
16	1,04	1,01		1,42	1,01	
17	1,03	1,00		1,44	1,03	
18	1,11	1,08		1,47	1,04	
19	1,09	1,06		1,56	1,11	
20	1,11	1,08		1,48	1,05	

De acordo com o teste de reprodutibilidade, as pastilhas que apresentaram menores descartes e maior indicativo de reprodutibilidade de sinal TL para uma mesma dose foram feitas com a amostra MBO:Dy,Li - SGP. Quando olhamos a Tabela 6.12, vemos que essa mesma amostra apresenta a maior dose mínima detectável, de 0,31 Gy, para todo esse lote, além de também apresentar fatores de calibração mais altos que as amostras dopadas com Ce,Li. A amostra que apresentou maior descarte de pastilhas e

menor indicativo de reprodutibilidade foi a MBO:Dy,Li – MP. Ela também apresentou a segunda maior dose mínima detectável do lote e alto fator de calibração, quando comparado com as demais amostras produzidas no presente trabalho. Sendo assim, as amostras que apresentam melhores resultados para as grandezas dosimétricas são as de MBO:Ce,Li produzidas por ambos os métodos.

Tabela 6.12: Grandezas dosimétricas das pastilhas de MBO:Dy,Li - SGP e MP, irradiadas com 1 Gy com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e uma granulometria de 100 a 200 mesh. Pastilhas que não constam valores, correspondem àquelas descartadas na primeira etapa de seleção. Em que: fator de calibração (F_C), fator de sensibilidade (F_S) e dose mínima detectável do lote (D_{\min}).

Pastilhas	SGP			MP		
	$F_C \cdot 10^{-4}$	F_S	$D_{\min} \text{ (Gy)}$	$F_C \cdot 10^{-4}$	F_S	$D_{\min} \text{ (Gy)}$
1	1,06	0,64	0,31	-	-	0,28
2	1,61	0,98		1,43	1,05	
3	1,53	0,93		1,44	1,05	
4	1,61	0,98		1,42	1,04	
5	1,69	1,03		1,41	1,03	
6	1,68	1,02		1,17	0,86	
7	1,66	1,01		1,12	0,81	
8	-	-		1,20	0,87	
9	1,56	0,95		-	-	
10	1,68	1,02		1,31	0,96	
11	1,56	0,95		1,44	1,05	
12	1,65	1,01		-	-	
13	1,77	1,08		-	-	
14	1,45	0,88		-	-	
15	1,72	1,05		1,30	0,95	
16	1,62	0,98		-	-	
17	1,69	1,03		1,56	1,14	
18	1,77	1,08		1,64	1,20	
19	1,64	1,00		1,56	1,14	
20	1,76	1,07		1,60	1,16	

6.4.5. Determinação dos Parâmetros Cinéticos – Método do Ajuste de Curva

A determinação dos parâmetros cinéticos tem o intuito de extrair informações sobre processos cinéticos envolvidos nas curvas de emissão TL das amostras de MBO:Ce,Li, produzidas por ambos os métodos, com ou sem o procedimento de lavagem. Para isso, foi utilizado o método de ajuste de curva (MAC).

Na Figura 6.35 e 6.36 são mostrados os ajustes feitos para a cinética de primeira ordem e de ordem geral para a curva de emissão TL das amostras sem lavar de

MBO:Ce,Li – MP e SGP, respectivamente. As Figuras 6.37 e 6.38 ilustram os ajustes feitos das amostras lavadas com peróxido de hidrogênio, MBO:Ce,Li – MP e SGP, respectivamente, e se encontram no item 9.2 na seção dos anexos. Vale ressaltar que para essas últimas foi necessário separar os dois picos principais da curva de emissão TL e ajustá-los separadamente.

A amostra MBO:Ce,Li – MP – sem lavar, Figura 6.35, apresenta um pico mais proeminente em torno de 561,15 K (288 °C), que foi escolhido para ser ajustado. Nesse caso, o melhor ajuste indica uma cinética de ordem geral e o valor de b encontrado foi de $2,06 \pm 0,07$, que é muito próximo do esperado para cinética de segunda ordem. Na Figura 6.36, a amostra apresenta pico em torno de 567,55 K (294,4 °C). Nesse caso, o melhor ajuste indica uma cinética de ordem geral e o valor de b encontrado foi de $1,88 \pm 0,06$.

Na Figura 6.37 os picos TL que foram separados encontram-se em torno das seguintes temperaturas 508,35 K (235,2 °C) e 589,95 K (316,8 °C). No primeiro pico, Figura 6.37 (a) e (b), pode-se notar que o melhor ajuste indica uma cinética de Primeira Ordem. Para o segundo pico, Figura 6.36 (c) e (d), pode-se notar 3 picos sobrepostos. O ajuste foi realizado para o pico com a maior intensidade e a temperatura em torno de 589,95 K. Assim, o melhor ajuste para esse caso foi o de Ordem Geral, gerando $b = 0,74 \pm 0,08$. Na Figura 6.38, os picos TL que foram separados encontram-se em torno das seguintes temperaturas 530,75 K (257,6 °C) e 621,95 K (348,8 °C). Para ambos os picos, o melhor ajuste é o de ordem geral. Foram obtidos os valores de b para o primeiro pico, $5,2 \pm 0,5$, e para o segundo, $0,65 \pm 0,04$.

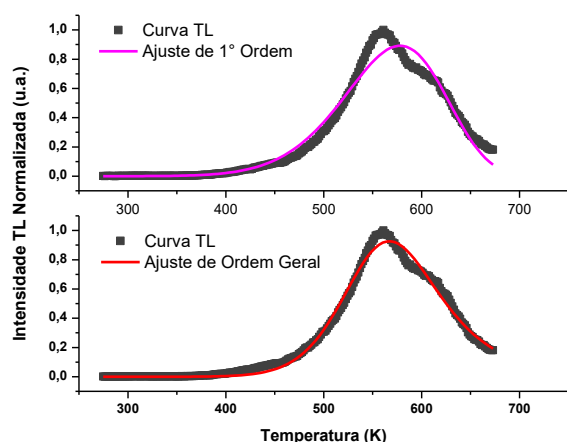


Figura 6.35: Ajuste de curva pelos métodos de 1ª Ordem e Ordem Geral para as MBO:Ce,Li – MP – sem lavar, irradiadas com uma dose de 0,9 Gy com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$).

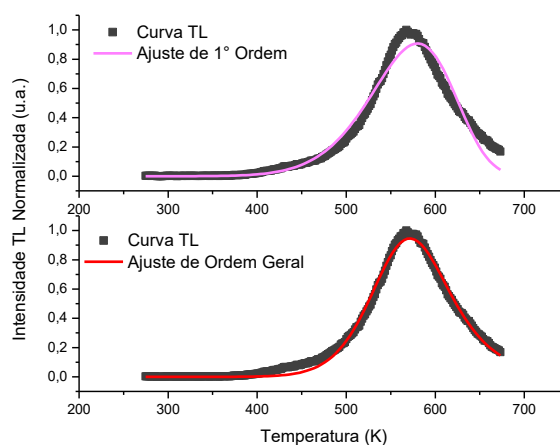


Figura 6.36: Ajuste de curva pelos métodos de 1ª Ordem e Ordem Geral para as MBO:Ce,Li – SGP – sem lavar, irradiadas com uma dose de 0,9 Gy com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$).

A síntese dos valores de parâmetros cinéticos encontrados nos ajustes ilustrados nas Figuras, pelo MAC, está apresentada na Tabela 6.13. Também são apresentados, para fins de comparação, os valores obtidos por Souza (2016) em pastilhas de MBO:Ce,Li.

Tabela 6.13: Parâmetros cinéticos de diversos picos e amostras do MBO:Ce,Li utilizando o método do ajuste da curva (MAC).

Amostra	Tipo	Ajuste	Temperatura do pico (K)	Ordem Cinética (b)	R ²	Energia de Ativação (eV)
MBO:Ce,Li	MP – Sem Lavar	Primeira Ordem	575,3±0,7	Primeira	0,9714	1,3±0,2
		Ordem Geral	565,7±0,6	2,06±0,07	0,9902	8,5±0,9
	MP - Lavada	Primeira Ordem	503,7±0,6	Primeira	0,9904	1,3±0,3
			579±1	Primeira	0,9758	0,45±0,07
		Ordem Geral	501±1	2,3±0,7	0,9951	0,03±0,01
			579±1	0,74±0,08	0,9828	1,7±0,2
		Primeira Ordem	538,3±0,9	Primeira	0,9414	0,15±0,02
			613,1±0,8	Primeira	0,9477	1,4±0,4
	SGP – Lavada	Ordem Geral	528,8±0,5	5,2±0,5	0,9964	7±1
			615,4±0,7	0,65±0,04	0,9801	2±1
MBO:Ce,Li (Souza, 2016)	Síntese de Estado Sólido	Primeira Ordem	564 ± 1	Primeira	0,99	0,97±0,09
		Ordem Geral	563 ± 2	1,19±0,02	0,99	1,07±0,01

De acordo com a Tabela 6.13, as temperaturas dos picos das amostras que não passaram pelo procedimento de lavagem são próximas e o melhor ajuste para ambas é o de ordem geral, com valores de b em torno de 2, ou seja, cinética de Segunda Ordem. As amostras que passaram pelo procedimento de lavagem tiveram que ter seus picos isolados para análise de cada um. O que não foi necessário para as amostras produzidas por Souza (2016), visto que apresentavam um único pico em torno de 290 °C, semelhante ao pico das amostras que não foram lavadas com peróxido de hidrogênio.

6.5. Medidas de OSL

As formas e intensidades das curvas OSL possuem relação tanto com a sensibilidade do material analisado, quanto com a seção de choque de fotoionização para o comprimento de onda da luz de estímulo utilizada. Estas curvas mostram a variação de sinal emitido pelo material em função do tempo de estimulação luminoso que ele recebe. É possível observar a diminuição exponencial do sinal OSL à medida em que as armadilhas são esvaziadas, formando a curva de decaimento composta de duas componentes: uma mais rápida, atribuída aos elétrons que recombina diretamente com seus pares de buracos; e uma mais lenta, decorrente da existência de armadilhas rasas na estrutura do material onde os elétrons ficam por alguns segundos antes de se recombinarem.

Para as medidas de OSL as amostras escolhidas foram as que passaram pelo procedimento de lavagem de MBO:Ce,Li e MBO:Dy,Li, visto que as amostras não lavadas com peróxido de hidrogênio e testadas não apresentaram sinal OSL, possivelmente devido a coloração escurecida que pode estar absorvendo o sinal OSL.

As Figuras 6.39, 6.40 e 6.41 ilustram as curvas OSL para as amostras de MBO:Ce,Li - SGP; MP e uma comparação entre os dois métodos, respectivamente, todas irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$). É possível notar que as amostras produzidas pelo MP apresentam intensidade OSL levemente maior que as produzidas pelo SGP. O aumento das doses, em ambos os casos, implica em um sinal mais intenso nos primeiros segundos de estimulação, fato este que é atrelado à maior quantidade de elétrons aprisionados em defeitos existentes nos materiais.

Foi verificada a influência da granulometria da pastilha na curva de emissão OSL. Na Figura 6.42 é possível visualizar que as curvas de emissão OSL das amostras de MBO:Ce,Li produzidas pelos métodos SGP e MP, respectivamente. Nota-se que as curvas de emissão OSL de todas as granulometrias testadas têm decaimentos semelhantes. A amostra produzida pelo SGP, nas curvas de emissão TL, apresentou uma maior intensidade TL para a granulometria inferior a 400 *mesh*, Figura 6.32. Para as amostras produzidas pelo MP, as curvas são bastante semelhantes, não tendo também muita alteração com a mudança de granulometria da pastilha. Para essa amostra a granulometria 100 a 200 *mesh* é a que apresentou maior intensidade OSL.

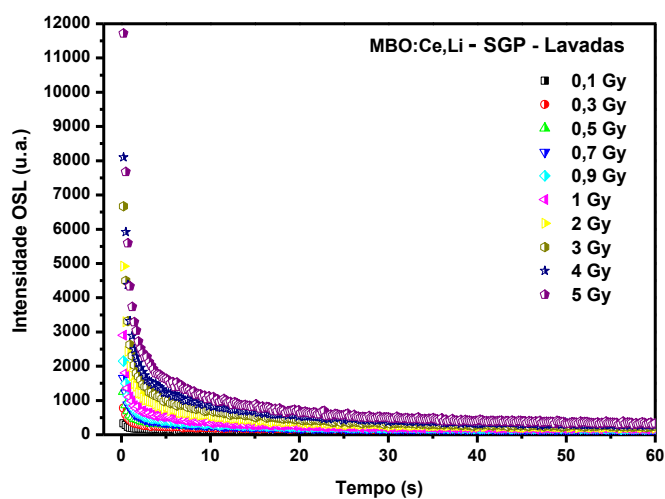


Figura 6.39: Curva de emissão OSL do MBO:Ce,Li - SGP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$).

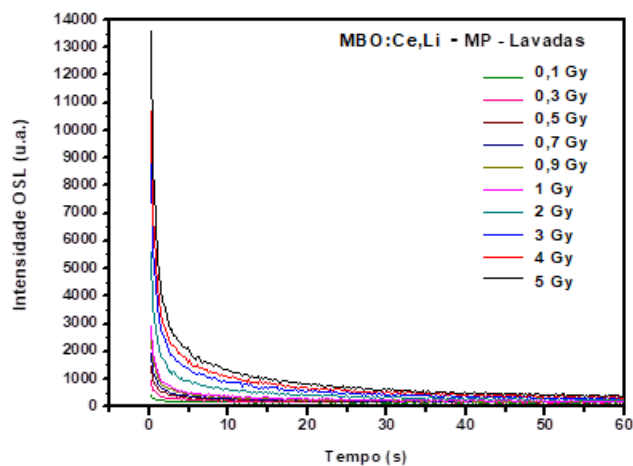


Figura 6.40: Curva de emissão OSL do MBO:Ce,Li - MP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$).

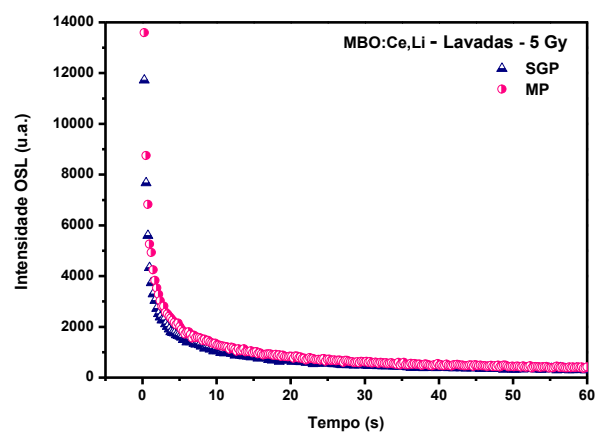


Figura 6.41: Curva de emissão OSL do MBO:Ce,Li - SGP e MP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 5 Gy.

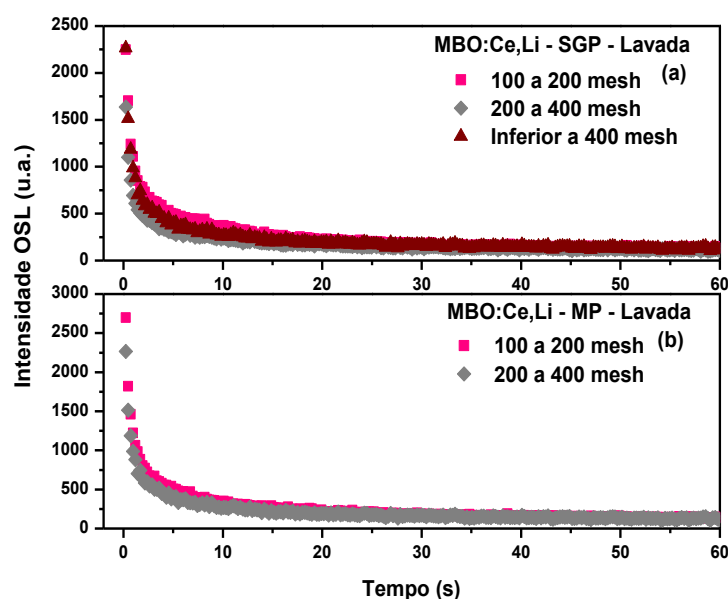


Figura 6.42: Curva de emissão OSL do MBO:Ce,Li – (a) SGP e (b) MP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 1 Gy.

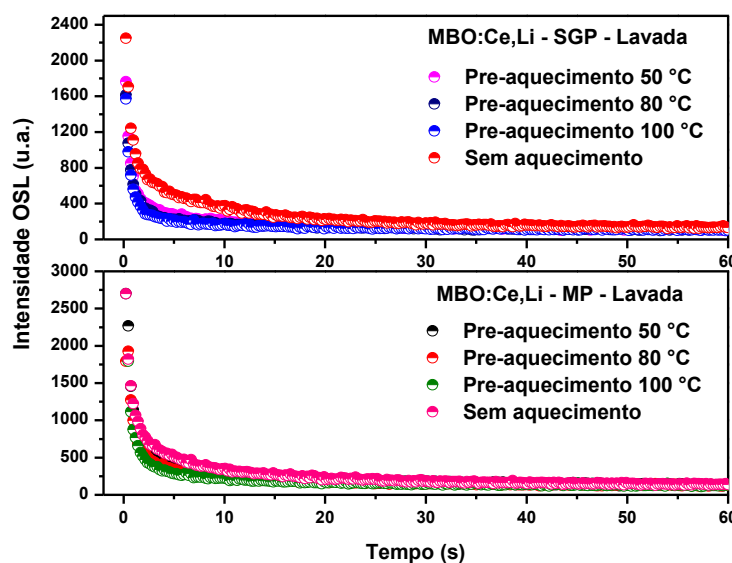


Figura 6.43: Curva de emissão OSL de amostras de MBO:Ce,Li- SGP e MP – lavadas, irradiadas com 1 Gy de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e com diferentes pré-aquecimentos.

Foi realizado o estudo da influência do pré-aquecimento da pastilha antes da leitura OSL. Na Figura 6.43 é possível visualizar as curvas de emissão OSL das amostras de MBO:Ce,Li produzidas pelo método SGP e MP. Em ambos os casos a intensidade do sinal OSL diminui com o aumento da temperatura de pré-aquecimento. Porém, na amostra produzida pelo SGP, o pré-aquecimento a 50 °C provoca uma mudança mais intensa no decaimento da curva OSL. Possivelmente, isso significa que

as armadilhas da amostra produzida por SGP são mais rasas do que aquelas da amostra produzida por MP.

Foi ainda realizado também o estudo da influência de uma pré-iluminação das pastilhas nas curvas de emissão TL. As amostras foram irradiadas com uma dose de 1 Gy com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), iluminadas com luz fluorescente de 30 a 60 s e, em seguida, feita a leitura TL. Na Figura 6.44 temos as curvas de emissão TL das amostras de MBO:Ce,Li produzidas pelo método SGP e MP. Observa-se na amostra produzida pelo MP que as curvas TL são bastante semelhantes, com um deslocamento de pico na amostra pré-iluminada com 50 s. Já nas curvas da amostra produzida pelo SGP, há deslocamento nos picos TL com a variação do tempo de pré-iluminação.

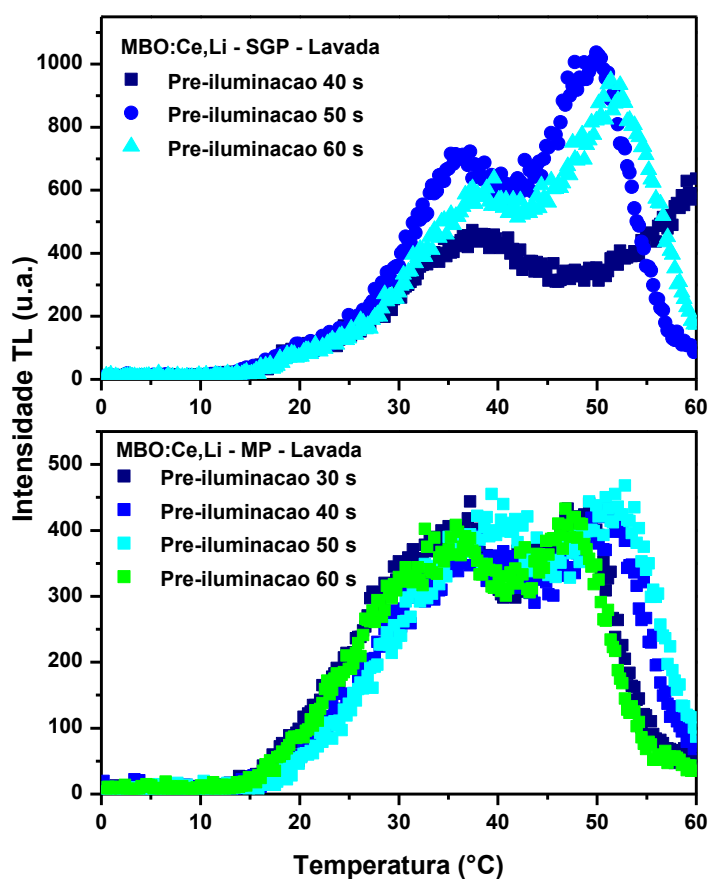


Figura 6.44: Curva de emissão TL com iluminações prévias da MBO:Ce,Li – SGP e MP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 1 Gy.

Na Figura 6.45, o sinal OSL da amostra MBO:Dy,Li foi comparado com o das amostras MBO:Ce,Li – MP e SGP. O sinal OSL da amostra de MBO:Dy,Li - SGP, foi 56 vezes mais intenso que o da amostra MBO:Ce,Li – MP.

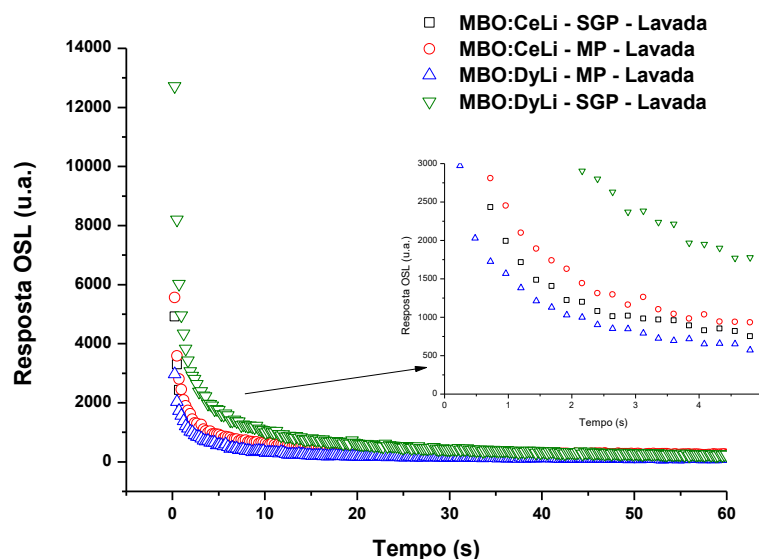


Figura 6.45: Curva de emissão OSL de comparação das amostras de MBO:Dy,Li e MBO:Ce,Li - SGP e MP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$) com dose de 2 Gy.

A porcentagem de iluminação dos LED's azuis durante o estímulo pode afetar o comportamento das curvas de emissão OSL. Na Figura 6.46 e 6.47 são apresentadas as curva de emissão das amostras de MBO:Dy,Li - lavadas, preparadas por SGP e MP, respectivamente. Na parte superior são mostradas as emissões OSL com diferentes porcentagens de luz de estímulo e na parte; inferior, as emissões TL dessas mesmas amostras logo após obtenção da emissão OSL.

É de se esperar que quanto menor seja a porcentagem de luz estimulando a amostra durante a leitura OSL, menos armadilhas serão afetadas. Por consequência, maior será o sinal remanescente que pode ser obtido durante emissão TL após a medida de OSL. Observando os gráficos, nota-se que as curvas TL após a OSL não são contínuas e variam de acordo com a porcentagem de iluminação. As curvas de decaimento OSL não apresentaram grandes diferenças entre si, apenas a com 50 % dos LED's azuis que decaiu mais lentamente. Já as curvas de emissão TL após a medida de OSL, apresentaram picos TL no intervalo de 150 a 350 °C, sendo a curva da TL após iluminação de 70 % dos LED's azuis a que apresenta maior intensidade no pico TL em torno de 318 °C.

Uma possível explicação para a mudança das curvas de emissão TL é que a luz pode estar estimulando armadilhas mais profundas, fazendo com que as cargas (elétrons ou buracos) saiam das mesmas e sejam, posteriormente, capturadas em armadilhas mais rasas, que não são fotoestimuladas. Quando a medida de TL é realizada, o sinal dessa estimulação aparece.

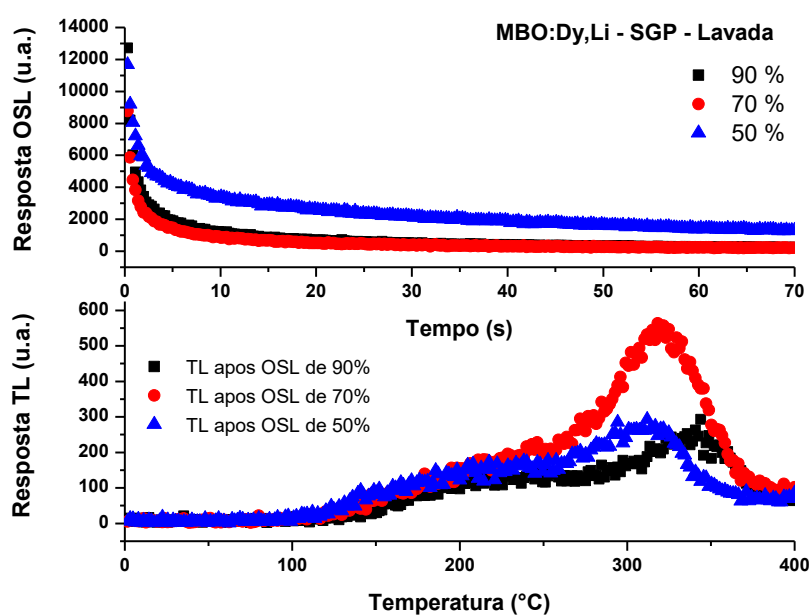


Figura 6.46: Curva de emissão OSL de comparação das amostras de MBO:Dy,Li - SGP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$) com dose de 2 Gy.

Já no caso da amostra produzida pelo MP, quase não se nota diferença no decaimento das curvas OSL. Porém para as curvas de emissão TL realizadas após a medida de OSL, temos uma mudança significativa na curva TL, para ambos os casos. A curva TL após a medida de OSL com 50% dos LED's azuis estimulando fica bastante definida e com apenas um pico em torno dos 286 °C. Também se nota uma diminuição na intensidade TL com o aumento da porcentagem de estimulação dos LED's azuis, que é esperado, visto que quanto maior a quantidade de LED's estimulando a amostra, maior será a liberação de elétrons em armadilhas com energias baixas. Nota-se também para essa amostra um deslocamento do pico TL com a mudança da porcentagem de estímulo dos LED's. Isso também pode estar acontecendo devido ao estímulo da luz em armadilhas mais profundas, liberando cargas (elétrons ou buracos) que ficam presos em armadilhas mais rasas não fotoestimuladas, até recombinação com a leitura TL.

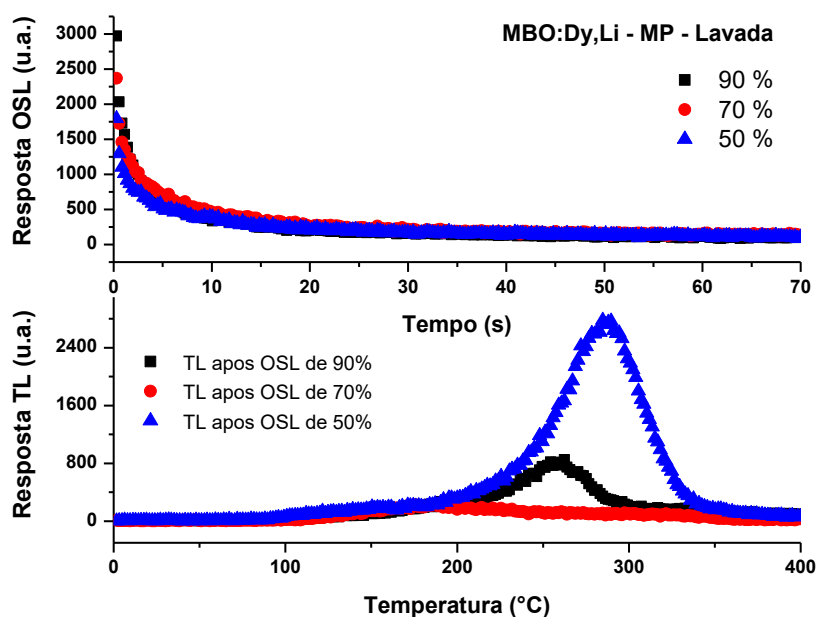


Figura 6.47: Curva de emissão OSL de comparação das amostras de MBO:Dy,Li - MP, com as amostras lavadas, irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 2 Gy.

6.6. Medida de PL

A Figura 6.48 ilustra as curvas de emissão e excitação da amostra de MBO:CeLi – MP sem irradiação prévia e com as amostras lavadas com peróxido de hidrogênio. É possível notar que na curva de emissão, a amostra apresenta uma banda em torno de 430 nm, típica do Ce^{3+} correspondente às transições eletrônicas dos estados $5d \rightarrow 4f$. Para a curva de excitação, a amostra foi monitorada na região de maior emissão PL, em torno de 430 nm. Em geral, na curva de excitação de um material dopado com Ce, deve apresentar cinco picos relacionados às transições eletrônicas dos níveis $5d \rightarrow 4f$. Porém, no caso dessa amostra, ela apresenta dois picos de excitação com intensidades iguais. O Ce apresenta duas transições possíveis do nível $5d \rightarrow 4f$ quando o dopante sofre pouca influência do campo cristalino da amostra, resultando em duas transições eletrônicas permitidas e de intensidades iguais. Isso só acontece quando há uma simetria local na região do dopante é alta (YUKIHARA et al., 2017; DOREMBOS & BOS, 2008).

Vale ressaltar que nas medidas das curvas de emissão TL, foi abordado que as amostras produzidas no presente trabalho apresentam intensidades TL mais baixas que outras amostras reportadas na literatura. Isso sugere que a rede cristalina dessas amostras seja bastante organizada e com presença de poucos defeitos intrínsecos. Essa

sugestão corrobora com o que vemos na medida de PL, visto que apenas quando a simetria local na região do dopante é alta e há pouco influência do campo cristalino é que temos dois picos de excitação com intensidades iguais.

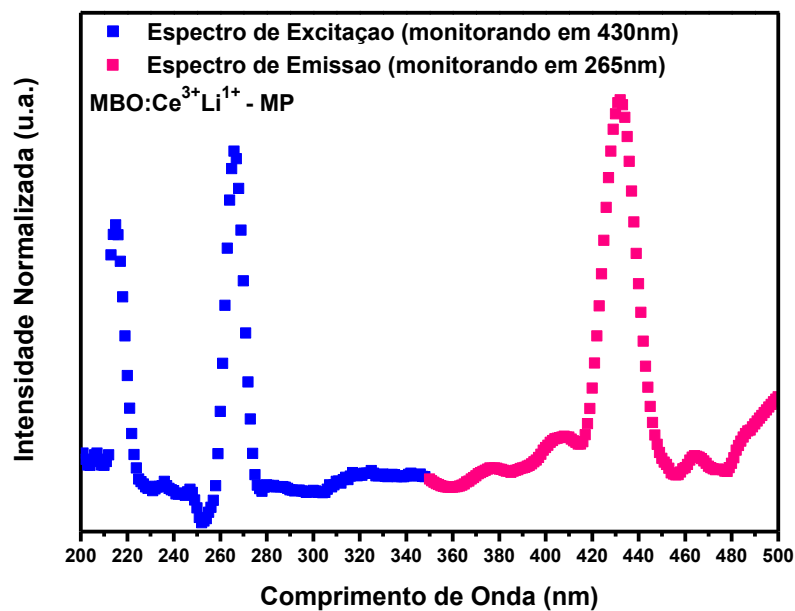


Figura 6.48: Curva de emissão e excitação PL do MBO:Ce,Li - MP, com as amostras lavadas.

7. Considerações Finais e Perspectivas

7.1. Considerações Finais

O presente trabalho tinha o objetivo de produzir cristais de MBO e LBO pelas rotas alternativas SGP e MP e caracterizá-los física e morfológicamente. Além disso, propuzemos realizar uma verificação da possibilidade de utilização desses materiais em aplicações dosimétricas através do estudo de suas propriedades ópticas. Também foi estudada a evolução térmica dos precursores dos cristais e os efeitos ópticos gerados nos cristais de LBO em função dos diferentes tipos de reagente utilizado como fonte de lítio, visto que é reportado na literatura que cristais de LBO apresentam dificuldade para realização de dopagem e sensibilidade de produção. Também foi proposta uma explicação para o processo de luminescência dos cristais de MBO e LBO através dos mecanismos de interação da radiação com a matéria e o comportamento dos dopantes e co-dopantes na matriz dos cristais.

A produção dos cristais por ambos os métodos SGP e MP foi bem sucedida. Cristais de MBO e LBO puros e dopados foram produzidos e apresentaram, nas medidas de DRX, fases cristalinas únicas. Na Tabela 7.1 podemos ver as temperaturas em que as amostras foram obtidas em fase única. A partir dessa tabela podemos observar que para ambas as amostras, a rota de produção que apresentou menor temperatura de formação foi a MP. Se compararmos com as produções desses cristais que são reportadas na literatura (Tabela 6.5), vemos que as produções, de maneira geral, ou diminuíram a temperatura da formação, principalmente no caso da rota MP; ou diminuíram o tempo de calcinação dos cristais; ou, ainda, o número de etapas de calcinação. Porém, a desvantagem dos métodos estudados com o uso de matéria orgânica, como a gelatina, é acarretar uma grande presença de átomos de carbono junto aos cristais formados, escurecendo-os. Entretanto, o procedimento de lavagem com peróxido de hidrogênio, seguido de uma calcinação na temperatura de formação das amostras, se mostrou bem sucedido na limpeza das mesmas.

A coloração escurecida das amostras, que poderiam inviabilizar sua utilização para dosimetria luminescente devido a possibilidade de auto absorção da luz emitida

durante a realização das medições ópticas, foi solucionada com essa lavagem dos grãos com peróxido de hidrogênio, seguida de uma nova calcinação nas temperaturas de formação dos cristais. No entanto, foi verificado que tal coloração não provocou perda de sinal luminescência na emissão TL.

Tabela 7.1: Temperatura de formação da fase única para as amostras produzidas pelas rotas SGP e MP.

	Temperatura de formação	
	SGP	MP
MBO	900 °C/2h	800 °C/2h
LBO	650 °C/2h	600 °C/2h

Nas medições ópticas pode ser percebido que as amostras que passaram pelo procedimento de lavagem com peróxido de hidrogênio têm comportamento diferente das amostras que não foram lavadas. Por exemplo, as emissões TL das amostras lavadas apresentaram maior quando comparadas com as mesmas amostras não lavadas. Entretanto, apenas as amostras que passaram pelo procedimento de lavagem apresentaram sinal OSL. A justificativa para este fato está na auto-absorção de sinal luminoso durante a realização da medida nas amostras não lavadas. Portanto, o pico TL aparenta ter uma relação com a presença dos íons de Carbono na matriz cristalina. Então pode-se considerar que o íon de Carbono atua como um defeito gerando níveis na banda proibida.

Outra questão a ser considerada é que, por utilizarmos baixas temperaturas para a produção das amostras, quando comparado com outros métodos da literatura, a baixa da intensidade TL pode indicar que as amostras não apresentam uma quantidade grande de defeitos intrínsecos; o resfriamento livre faz o processo ser lento, favorecendo o arranjo dos íons dopantes, co-dopantes e adicionais de forma mais organizada na estrutura cristalina.

A avaliação do sinal TL com o tamanho dos grãos se mostrou de forma esperada, havendo diminuição da intensidade TL com a diminuição do tamanho de grão para irradiações com nêutrons e beta. Isso indica que há um maior espalhamento do sinal luminoso com a diminuição do grão e aumento da temperatura. Entretanto para irradiações com gama, a diminuição do tamanho do grão favoreceu o aumento da intensidade TL.

A medida de PL ilustra duas transições permitidas do dopante, Ce, para a matriz de MBO. Porém, indica que a organização dos íons da rede cristalina ao redor do dopante possui alta simetria, sofrendo pouca influência do campo cristalino.

O principal resultado desse trabalho foi mostrar quão sensível o método de produção do cristal é para o processo luminescente das amostras dosimétricas. Em alguns casos, apenas a troca de um reagente por outro alterou completamente o resultado da emissão luminescente, apesar do cristal obtido ter sido o mesmo, segundo medidas de DRX. Portanto, ainda é preciso aperfeiçoar o processo de produção dos cristais dosimétricos, com novas técnicas de produção, verificando, além da formação das fases desejadas, qual deles gera o sinal luminescente mais adequado.

Podemos então, concluir algumas afirmações:

- A partir das medidas de DRX é possível perceber o sucesso da produção dos cristais de MBO, puro e dopado, e LBO puro com os métodos escolhidos: SGP e MP.
- Amostras de LBO dopadas preparadas por ambos os métodos, SGP e MP, no presente trabalho não se mostraram adequadas para produção de dosímetros luminescentes. Suas curvas de emissão TL indicam que o material é extremamente sensível aos reagentes precursores utilizados para sua produção.
- Diversas amostras produzidas não tiveram qualquer sucesso na emissão luminescente, como a MBO:Dy,Li, MBO:Eu e as de LBO:Dy,Mn e LBO:Dy (produzida com carbonato de lítio e com nitrato de lítio). As intensidades TL se foram baixas, indicando uma baixa sensibilidade desse material quando dopado com Dy e Dy,Mn. Uma explicação para tal foi a sugestão que há competição entre os íons de Li e Dy, pois ambos se comportam como armadilhas de elétrons dificultando a recombinação dos pares elétron-buraco.
- As amostras de MBO:Ce,Li sem lavagem se mostraram bastante promissoras, tanto em medidas TL quanto OSL. As amostras com essa configuração e com presença do ^{10}B mostraram sensibilidade para detecção de nêutrons. Futuras medidas de TL/OSL com essas amostras em uma maior dose nêutrons são necessárias para avaliar melhor o desempenho dessas amostras.
- As amostras de MBO:Dy,Li apresentaram baixa intensidade TL não sendo promissoras para esse fim. Entretanto, a amostra produzida pelo MP e lavada com peróxido de hidrogênio, se mostrou bastante promissora para dosimetria

OSL, com intensidade OSL acima das amostras de MBO:Ce,Li, também lavadas com peróxido de hidrogênio.

- As curvas de dose resposta das amostras indicam que há um aumento da intensidade TL com o aumento da dose utilizada para a irradiação.
- As variações apresentadas nos testes de homogeneidade e reprodutibilidade foram satisfatórias no presente trabalho, com exceção do lote da amostra de MBO:Dy,Li – MP - Lavada, o qual apresentou um descarte final de mais da metade do lote original.
- As grandezas dosimétricas das amostras indicam que a mais sensível é a MBO:Ce,Li, com dose mínima detectável de 0,02 Gy.
- Os parâmetros cinéticos das amostras realizado através do MAC indicam que os picos analisados são de Ordem Geral.
- A medida de PL ilustra duas transições permitidas do dopante Ce para a matriz de MBO, indicando que a organização dos íons da rede cristalina ao redor do dopante possui alta simetria, sofrendo pouca influência do campo cristalino.

7.2. Perspectivas

- Estudar a curva de emissão TL dos cristais de MBO e LBO produzidos por síntese de estado sólido e outras rotas alternativas com diferentes condições de produção, dopagem e dose de radiação obtendo seus parâmetros cinéticos.
- Descrever o processo de emissão de luz e investigar quais as impurezas podem melhorar sua emissão como um dosímetro TL/OSL. Descobrir o espectro de radioluminescência quando excitado por raios beta.
- Estudar a dependência energética da resposta TL e OSL dos cristais de MBO e LBO dopado e com diferentes dopantes.
- Avaliar a estabilidade de resposta TL dos cristais de MBO e LBO nos primeiros dias de estocagem.

8. Referências

- ABTAHI, A.; HAUGAN, T.; KELLY, P. *Investigation of the dosimetric properties of $MgB_4O_7:Dy$ under laser heating*. Radiation Protection Dosimetry, 21, 4, 211-217, 1987.
- AKSELROD, M.S.; MCKEEVER, S.W.S. *A Radiation Dosimetry Method Using Pulsed Optically Stimulated Luminescence*. Radiat Prot Dosimetry (1999) 81 (3): 167-175.
- ALONSO, M. & FINN, E. J. *Física: um curso universitário*. São Paulo: Edgard Blücher. 1972.
- ANNALAKSHMI, O.; JOSE, M.T.; MADHUSOODANAN, U.; VENKATRAMAN, B.; AMARENDRA, G. *Synthesis and thermoluminescence characterization of $MgB_4O_7:Gd,Li$* . Radiation Measurements, 59, 15-22, 2013.
- ANNALAKSHMI, O.; JOSE, M.T.; AMARENDRA, G. *Dosimetric characteristics of manganese doped lithium tetraborate – An improved TL phosphor*. Radiation Measurements, 46, 669-675, 2011.
- ARNOLD, H., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., Volume 117, p. 467. 1962
- ARSHAK, K.; KOROSTYNSKA, O. *Advanced Materials and Techniques for Radiation Dosimetry*. Artech House. 2006.
- ASARO, M. *Sintesi e caratterizzazione di nuovi materiali termoluminescenti per la stima degli effetti biologici delle radiazioni ionizzanti*. Tesi Di Laurea Specialistica In Ingegneria Biomedica. 2012. UNIVERSITÀ DI PISA. Disponível para acesso on-line ao resumo em: <https://etd.adm.unipi.it/theses/available/etd-11072012-004022/> Acessado em 01/12/2016.
- ATTIX, F.H. *Introduction to radiological physics and radiation dosimetry*. 2nd Ed., Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA. 2004.
- AZORIN, J., *Thermoluminescence and Optical Properties of Some Dosimetric Materials*. J. Therm. Anal., 50, 81-88, 1997.
- BARRER, R. M. & WHITE, E. A. D. *The hydrothermal chemistry of silicates. Part I. Synthetic lithium aluminosilicates*. Journal of the Chemical Society, 1267-1278. 1951.
- BARROSO, D. E. G. *A Física dos Explosivos Nucleares*. 2ª ed. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2009.
- BARTL, H.; SCHUCKMANN, W. *Zur Struktur des Magnesiumdiborats, $MgO(B_2O_3)_2$* , Neues Jahrbuch Fuer Mineralogie, Monatshefte (Band = Jahr) (1950)-(1966), 142-148. 1966
- BOLLINGER, L.M. *Techniques of Slow Neutron Spectroscopy*, Nuclear Spectroscopy, Part. A by Fay Ajzenberg-Selove, 1960.
- BOS, A. J. J. *High Sensitivity Thermoluminescence Dosimetry*. Nucl. Instrum. Methods, v. 184, p. 3-28, 2001.
- BØTTER-JENSEN, L.; ANDERSSON, I.; MATTSSON, S. *In-vivo absorbed dose measurements in mammography using a new real-time luminescence technique*. British J. Radiol. v. 78, p. 328-334, 2005.

- BROVETTO, P.; MAXIA, V.; SALIS, M.; SPANO, G.; LUCCO-BORLERA, M.; MAZZA, D. *Thermoluminescence experiments to study lattice defects in aluminosilicates*. Nuovo Cimento D, 15(7), 1017-1022. 1993.
- BUSHBERG, J.T.; SEIBERT, J.A.; LEIDHOLDT JR., E.M.; BOONE, J.N. *The Essential Physics of Medical Imaging*, Third Edition, Lippincott Williams & Wilkins, USA. 2012
- CAMPOS, L.L.; FILHO, O.O.F.; *Thermoluminescent characterization of MgB₄O₇:Dy sintered pellets*. Radiation Protection Dosimetry, 33, 1-4, 111-113, 1990.
- CANEVAROLO Jr., S.V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. Artliber Editora. São Paulo, 2003.
- CARLSON GA; LORENCE L. *Particle size effect in CaF₂: Mn/Teflon TLD response at photons energies from 5-1250 keV*. IEEE Transactions on Nuclear Science. 37(5):1560-1563. 1990.
- CARVALHO JR., A. B.; GUZZOI, P.L.; SULLASI, H.L.; KHOURY, H.J. *Effect of particle size in the TL response of natural quartz sensitized by high dose of gamma radiation and heat-treatments*. Mat. Res. vol.13 no.2, 2010
- CESÁRIO, M. R.; MACEDO, D. A; MELO, D. M. A; NASCIMENTO, R. M; PASKOCIMA, C. A; MARTINELLI, A. E; FAGG, D. P. *The synthesis, thermal stability, crystal structure and spectroscopic study of La_{0.80}Sr_{0.20}MnO₃ powder obtained by the modified Pechini's method*. Journal of Ceramic Processing Research, 12(1), 102-105. 2011.
- CHANDRA, B.P.; CHADRAKAR, R.K.C.; CHANDRA, V.K.; BAGHEL, R. N. *Effects of particle size on activation energy and peak temperature of the glow curve of undoped ZnS nanoparticles*. The Journal of Biological and Chemical Luminescence, DOI: 10.1002/bio.2985. 2015
- CHEN, B.; WERNER-ZWANZIGER, U.; ZWANZIGER, J.W.; NASCIMENTO, M.L.F.; CHUSSN, L.; ZANOTTO, E.D. *Correlation of network structure with devitification mechanism in lithium and sodium diborate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids. 356, 2641-2644. 2010.
- CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; IMAM, S.H.; MAO, L. *Composite Films Based on Biorelated Agro-Industrial Waste and Poly(vinyl alcohol). Preparation and Mechanical Properties Characterization*. Biomacromolecules, Volume 2, 806. 2001.
- CHOPRA, V.; SINGH, L.; LOCHAB, S.P. *Thermoluminescence characteristics of gamma irradiated Li₂B₄O₇:Cu nanophosphor*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 717, 63-68, 2013.
- CHOPRA, V.; SINGH, L.; LOCHAB, S.P.; ALEYNIKOV, V.E.; OINAM, A.S. *TL dosimetry of nanocrystalline Li₂B₄O₇:Cu exposed to 150 MeV proton, 4 MeV and 9 MeV electron beam*. Radiation Physics and Chemistry. 102, 5-10, 2014.
- CLARK, J. R., APPLEMAN, D. E. & PAPIKE, J. J. *Crystal-chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements*. Mineralogical Society of America, Volume 2, pp. 31-50. 1969.
- CLARKE, P. T. & SPINK, J. M. *Crystal structure of beta spodumene, LiAlSi₂O₆-II*. Zeitschrift für Kristallographie, 130(4-6), 420-426. 1969.

- CULLITY, B.D. *Elements of X-ray Diffraction*, Massachusetts, Addison Wesley Publishing Company, Inc. 1956.
- D AMORIM, R. A. P. O.; TEIXEIRA, M. I.; SOUZA, S. O. ; SASAKI, J. M. ; CALDAS, L. V. E. . *Influence of Teflon® agglutinator on TLD spodumene pellets*. Journal of Luminescence, v. 132, p. 266-269, 2012.
- d'ERRICO, F. *Radiation Dosimetry and Spectrometry with superheated emulsions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 184, 229-254, 2001.
- d'ERRICO, F.; BOS, A.J.J. *Passive detectors for neutron personal dosimetry: State of the art*. Radiation Protection Dosimetry, 110, 1-4, 195, 2010.
- d'ERRICO, F.; LUSZIK-BHADRA, M.; LAHAYE, T. *State of the art of electronic personal dosimeters for neutrons*. Nucl. Instrum. Meth. Vol. A, n. 505, pp. 411–414, 2003.
- d'AMORIM, R. A. P. O. *Caracterização de Detectores de Radiação de Espodumênio*. São Cristóvão: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE. 2012.
- d'AMORIM, R. A. P. O., TEIXEIRA, M. I., SOUZA, S. O. & CALDAS, L. V. E. *Physical, morphological and dosimetric characterization of the Teflon agglutinator to thermoluminescent dosimetry*. Journal of Luminescence, Volume 136, pp. 186-190. 2013.
- d'AMORIM, R. A. P. O.; TEIXEIRA, M.I.; SOUZA, S.O.; SASAKI, J.M.; CALDAS, L.V.E. *Influence of Teflon agglutinator on TLD spodumene pellets*. Journal of Luminescence, Volume 132, pp. 266-269. 2012.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. s.l.:Longman: Harlow. 1992.
- DI FULVIO, A., *Sviluppo di un sistema optoelettronico per rivelatori neutronici a bolle*. Tesi di laurea specialistica. UNIVERSITÀ DI PISA, 2007.
- DI FULVIO, A.; DOMINGO, C.; DE SAN PEDRO, M.; D'AGOSTINO, E.; CARESANA, M.; TANA, L.; d'ERRICO, F. *Superheated emulsions and track etch detectors for photoneutron measurements*. Radiation Measurements, 57, 19-28, 2013.
- DORENBOS, P.; BOS, A. J. J. *Lanthanide level location and related thermoluminescence phenomena*. Radiat. Meas, v. 43, p. 139-145, 2008.
- DOULL, B.A.; OLIVEIRA, L.C.; WANG, D.Y.; MILLIKEN, E.D.; YUKIHARA, E.G. *Thermoluminescent properties of lithium borate, magnesium borate and calcium sulfate developed for temperature sensing*. J. Lumin, v.146, p. 408 – 417, 2014.
- DRISCOLL C.M.H.; MCKINLAY A.F. *Particle size effects in thermoluminescent lithium fluoride*. Physics in Medicine and Biology. 26(2):321-327. 1981.
- DRISCOLL, C.M.H.; MUNDY, S.J.; ELLIOT, J.M. *Sensitivity and Fading Characteristics of Thermoluminescent Magnesium Borate*. Radiat. Prot. Dosim., Vol.1, n.2, pp. 135-137, 1981
- DRISCOLL,C.M.H.; FISCHER,E.S.; FURETTA,C.; PADOVANI, R.; RICHARDS, D.J.; WALL,B.F., Radiat. Prot. Dosim. 6, 305, 1982.
- EISBERG, R., RESNICK, R. *Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. 23th tiragem, Elsevier. 1979.

- FELLINGER, J.; HAHN, T.; HENNIGER, J.; HÜBNER, K.; SCHMIDT, P. *Fast Neutron Sensitivity of TL Detectors using Proton Radiator*. *Techniques Isotopes in Environmental and Health Studies*, 27, 7, 342 – 346, 1991.
- FERRAZ, G. M., PAIÃO, J. R. B., WATANABE, S., SOUZA, S. O., *Synthetic spodumene polycrystals as a TL dosimetric material*. *Radiation Measurements*, 43, p.387-391, 2008.
- FERRAZ, G. M., PAIÃO, J. R. B., WATANABE, S.; SOUZA, S. O. *Synthetic spodumene polycrystals as a TL dosimetric material*. *Radiation Measurements*, Volume 43, pp. 387-391. 2008
- FERREIRA, E.B.; ZANOTTO, E.D.; FELLER, S.; LODDEN, G.; BANERJEE, J.; EDWARDS, T.; AFFATIGATO, M. *Critical stability parametes and application to lithium borate glasses*. *J. Am. Ceram. Soc.* 94 [11], 3833-3841, 2011.
- FOKIN, V.M.; CABRAL, A.A.; REIS, R.M.C.V.; NASCIMENTO, M.L.F.; ZANOTTO, E.D. *Critical assessment of DTA-DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 356, 358-367. 2010.
- FURETTA, C. *Handbook of Thermoluminescence*. s.l.:World Scientific Publishin Co. Pte. Ltd. 2003.
- FURETTA, C.; PROKIC, M.; SALAMON, R.; PROKIC, V.; KITIS, G. *Dosimetric characteristics of tissue equivalent thermoluminescent solid TL detectors based on lithium borate*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 456, 411-417, 2001.
- FURETTA, C.P., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 411-417, 2000.
- GLOMANN, T.; HAMM, A.; ALLGAIER, J.; HÜBNER, E.G.; RADULESCU, A.; FARAGO, B.; SCHNEIDER, G. J. *A microscopic view on the large scale chain dynamics in nanocomposites with attractive interactions*. *Soft Matter*. 9, 10559, 2013.
- GUTIERREZ, O.; OSORIO, E.; PAUCAR, C.G.; COGOLLO, R.; HADAD, C.Z. *Synthesis and characterization of thermoluminescent glass-ceramics $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2:\text{CeO}_2$* . *Journal of Luminescence*, Volume 129, pp. 836-839. 2009.
- HOLLER, F. J., SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman. 2009.
- HOLZWARTH, U.; BULGHERONI, A.; GIBSON, N.; KOZEMPEL, J.; COTOGNO, G.; ABBAS, K.; SIMONELLI, F.; CYDZI, I. *Radiolabelling of nanoparticles by proton irradiation: temperature control in nanoparticulate powder targets*. *J Nanopart Res*. DOI: 10.1007/s11051-012-0880-y. 2012
- IWAGAMI, T.; ISHIKAWA, Y.; KOSHIZAKI, N.; YAMAMOTO, N.; TANAKA, H.; MASUNAGA, S.; SAKURAI, Y.; KATO, I.; IWAI, S.; SUZUKI, M.; YURA, Y. *Boron Carbide Particle as a Boron Compound for Boron Neutron Capture Therapy*. *J Nucl Med Radiat Ther*, <http://dx.doi.org/10.4172/2155-9619.1000177>. 2014.
- JAHN, A.; SOMMER, M.; ULLRICH, W.; WICKERT, M.; HENNIGER, J. *The BeOmax system – Dosimetry using OSL of BeO for several applications*. *Radiation Measurements*, 56, 324-327, 2013.
- JAYACHANDARAN, C.A. *The response of thermoluminescent dosimetric lithium borates equivalent to air, water and soft tissue and of LiF TLD-100 to low energy x-rays*. *Phys. Med. Biol.* 15, 325, 1970.

- JUNIOR, A.J.P. *Caracterização do fósforo termoluminescente $MgB_4O_7:Dy$ para aplicação na detecção de nêutrons térmicos*. Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, 1992.
- KANG, M. WYAN, J.LIU, J.LIU, R.SUN, J. WUHAN. Univ. Technol. - Mater. Sci. Ed. 25 (2010) 179–183.
- KARALI, T.; ROWLANDS, A.P.; PROKIC, M.; TOWNSEND, P.D.; HALMAGEAN, E. *Thermoluminescent Spectra of Rare Earth Doped MgB_4O_7 Dosimeters*. Radiation Protection Dosimetry, 100, 1-4, 333-336, 2002.
- KAYHAN, M.; YILMAZ, A. *Effects of synthesis, doping methods and metal content in thermoluminescence glow curves of lithium tetraborate*. Journal of Alloys and Compounds, 509, 7819-7825, 2011.
- KAZANKAYA, V.A.; KUZMIN, V.V.; MINAEVA, E.E.; SOKOLOV, A.D., Proc. 4th Int. Conf. Luminescence Dosimetry, Krakow, Poland, 581, 1974.
- KERIKMAE, M.; DANILKIN, M.; LUST, A.; NAGIRNYI, V.; PUNG, L.; RATAS, A.; ROMET, I.; SEEMAN, V. *Hole traps and thermoluminescence in $Li_2B_4O_7:Be$* . Radiation Measurements, 56, 147-149, 2013.
- KITIS, G.; FURETTA, C.; PROKIC, M.; PROKIC, V. *Kinetic parameters of some tissue equivalent thermoluminescence materials*. J. Phys. D: Appl.Phys., 33, 1252-1262, 2000.
- KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- KUMAR, D. A. et al. *Effect of calcium doping on $LaCoO_3$ prepared by Pechini method*. Powder Technology, Volume 235, pp. 140-147. 2013.
- LANGMEAD, W.A.; WALL, B.F. *A TLD system based on lithium borate for the measurement of doses to patients undergoing medical irradiation*. Phys. Med. Biol. 21-39. 1976.
- LEROY, C.; RANCOITA, P.G. *Principles of Radiation in Matter and Detection*. 2nd Ed. World Scientific. 2009.
- LIEBAU, F., *Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $Am(Si_2O_5)_n$. I. Die Kristallstruktur der Zimmertemperaturform des $Li_2Si_2O_5$* . Acta Crystallographica, Volume 14, pp. 389-395. 1961.
- LIMA, H. R. B. R. *Síntese e Caracterização do $LiAlSi_2O_6$ por Novas Rotas de Produção*, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Sergipe, 2013.
- LIMA, H.R.B.R.; NASCIMENTO, D.S.; BISPO, G.F.C.; TEIXEIRA, V.C.; VALERIO, M.E.G., SOUZA, S.O. *Production and characterization of spodumene dosimetric pellets prepared by a sol–gel route*. Radiation Physics and Chemistry. 104, 93-99, 2014a.
- LIMA, H.R.B.R.; NASCIMENTO, D.S.; SOUZA, S.O. *Production and characterization of spodumene dosimetric pellets by prepared by pechini and proteic sol–gel route*. Radiation Measurements.71, 122-126, 2014b.
- LOCHAB, S.P.; PANDEY, A.; SAHARE, P.D.; CHAUHAN, R.S.; SALAH, N.; RANJAN, R. *Nanocrystalline $MgB_4O_7:Dy$ for high dose measurement of gamma radiation*. Phys.Stat.Sol., 204,7, 2416-2425, 2007.
- MACEDO, M. A. *Processo de fabricação de camadas finas óxidas utilizando a água de coco processada (ACP)*. Brasil, Patente Nº 9804719-1. 1998.
- MACEDO, M. A.; SASAKI, J. M., 2002. *Processo de fabricação de pós nanoparticulados*. Brasil, Patente Nº 0203876-5.

- MAIA, A. O. G. *Sinterização de Nanopartículas de NiO por gelatina comestível*. Fortaleza: UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. 2005.
- McKEEVER, S. W. S. *Thermoluminescence of Solids*. s.l.:Cambridge University Press. 1988
- MCKEEVER, S.W.S. Optically Stimulated Luminescence dosimetry. Nucl. Inst. and Meth. B, v. 184, p. 29-54, 2001.
- MCKEEVER, S.W.S; MOSCOVITCH, M. *On the advantages and disadvantages of optically stimulated luminescence dosimetry and thermoluminescence dosimetry*. Radiat. Prot. Dosim. 104, 263-270, 2003.
- McPARLAND, B.J. *Nuclear Medicine Radiation Dosimetry Advanced Theoretical Principles*. Springer. 2010.
- MEDEIROS, A. M. L. *Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr₂O₃ através do Método Sol-gel Proteico*. Fortaleza: UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. 2007.
- MELLOR, J. W. *Treatise on inorganic and theoretical chemistry*. Longmans Green Co., London, v. 6, p. 640-643, 1925.
- MENDOZA-ANAYA, D.; ANGELES, C.; SALAS, P.; RODRÍGUEZ, R.; CASTAÑO, V.M. *Nanoparticle-enhanced thermoluminescence in silica gels*. Letter to the editor. Nanotechnology. 19-22, 2003.
- MENESES, C. T., FLORES, W. H., GARCIA, F.; SASAKI, J. M. *A simple route to the synthesis of high-quality NiO nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research, Volume 9, pp. 501-505. 2007
- MISHA, S.; KHARE, A.; KSHATRI, D.S.; TIWARI, S. *Structural and optical properties of SrS nanophosphors influenced by Ce³⁺ ions concentrations and particle size reduction*. Superlattices and Microstructures, 86, 73-85, 2015.
- MUTLUER, T.; TIMUCIN, M. *Phase equilibria in the system MgO-B₂O₃*. Received 1974: revised copy received December 7, 1971. Model 900, E. 1. DuPont de Nemoun & Co. Wilmington, DE. 1967.
- MUTLUER, T.; TIMUCIN, M. *Phase Equilibrium in the System MgO-B₂O₃*. Journal of the American Ceramic Society, 58: 196–197. 1975.
- NASCIMENTO, M.L.F.; FOKIN, V.M.; ZANOTTO, E.D.; ABYZOV, A.S. *Dynamic processes in a silicate liquid from above melting to below the glass transition*. The Journal of Chemical Physics. 135, 194703. 2011.
- OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. *Física das Radiações*. 1ª ed. s.l.: Oficina de Textos. 2010.
- OLIVEIRA, R. A. P.,. *Estudo da Luminescência do Cristal de Espodumênio*. São Cristóvão: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE. 2009
- OLIVEIRA, T.M.; LIMA, A.F.; BRIK, M.G., SOUZA, S.O.; LALIC, M.V.. *Electronic structure and optical properties of magnesium tetraborate: An ab initio study*. Computational Materials Science 124 (2016) 1–7.
- ORANTE-BARRÓN, V.R.; OLIVEIRA, L.C.; KELLY, J.B.; MILLIKEN, E.D.; DENIS, G.; JACOBSON, L.G.; PUCKETTE, J.; YUKIHARA, E.G. *Luminescence properties of MgO produced by solution combustion synthesis and doped with lanthanides and Li*. J. Lumin. 131, 1058–1065. 2011.

- PAGONIS, V.; CHEN, R.; LAWLESS, J.L. *Nonmonotonic dose dependence of OSL intensity due to competition during irradiation and readout*. Radiation Measurements, 41, 7-8, 903-909, 2006.
- PANDEY, A.; SAHARE, P.D.; BAKARE, J.S.; LOCHAB, S.P.; SINGH, F.; KANJILAL, D. *Thermoluminescence and photoluminescence characteristics of nanocrystalline LiNaSO₄:Eu phosphor*. J. Phys. D: Appl. Phys. 36, 2400-24006, 2003.
- PATRA, G.D; SINGH, S.G; TIWARI, B.; SEN, S.; DESAI, D.G; GADKARI, S.C. *Thermally stimulated luminescence process in copper and silver co-doped lithium tetraborate single crystals and its implication to dosimetry*. Journal of Luminescence, 137, 28-31, 2013.
- PEACHARSKY, V. K. & ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Strutral Characterization of Materials*. 2^a ed. s.l.: Springer. 2009.
- PECHINI, M. P. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to from a capacitor*. Estados Unidos da América, Patente N° 3.330.697. 1967.
- PEKPAKA, E.; YILMAZ, A., OZBAYOĞLU, G. *The effect of synthesis and doping procedures on thermoluminescent response of lithium tetraborate*. Journal of Alloys and Compounds, 509, 5, 2466-2472. 2011.
- PEKPAKL, E.; YILMAZ, A.; ÖZBAYOĞLU, G. *Open Access Na Overview on Preparation and TL Characterization of Lithium Borates for Dosimetric Use*. The Open Mineral Processing Journal, 3, 14-24, 2010.
- PINTO, H.; ITO, L.; CROVACE, M.; FERREIRA, E.B.; FAUTH, F.; WROBLEWSKI, T.; ZANOTTO, E.D., PYZALLA, A.R. *Surface and bulk residual stress in Li₂O-2SiO₂ glass-ceramics*. Journal of Non-Crystalline Solids. 353, 2307-2317. 2007.
- POTIENS, A.J.J. *Caracterização do Fósforo termoluminescente MgB₄O₇:Dy para aplicação na detecção de nêutrons térmicos*. Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo, 1992.
- PRADO, M.O.; NASCIMENTO, M.L.F.; ZANOTTO, E.D. *On the sinterability of crystallizing glass powders*. Journal of Non-Crystalline Solids. 354, 4589-4597. 2008.
- PROKIC, M. *Development of highly sensitive CaSO₄:Dy/Tm and MgB₄O₇:Dy/Tm sintered thermoluminescent dosimeters*. Nucl. Instrum. Meth. B, Vol. 175, pp. 83-86, 1980.
- PROKIC, M. *Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors*. Appl. Rad. Isotopes, 52(1), 97-103, 2000,
- PROKIC, M. *Individual monitoring based on magnesium borate*. Radiat. Prot. Dosim., Vol. 125, pp. 247-250, 2007.
- PROKIC, M. *Lithium borate solid TL detectors*. Radiation Measurements, 33, 393-396, 2001.
- PROKIC, M. *Magnesium Borate in TL Dosimetry*. Radiat. Prot. Dosim., Vol. 17, pp. 393-396, 1986.
- RADAEV, S.F.; MURADYAN, L.A.; MALAKHOVA, L.F.; BURAK, Ya.V.; SIMONOV, V.I. *Atomic structure and electron density of lithium tetraborate Li₂B₄O₇*, Kristallografiya, 34, 1400-1407. 1989

- RAO, M.R.; RAO, B.S.; RAO, N.P; SOMAIAH, K.; MURTHY, K.V.R. *Thermoluminescence characteristics of MgB_4O_7 , $MgB_4O_7:Mn$ and $MgB_4O_7:Cu$ phosphors*. Indian Journal of Pure & Applied Physics, 47, 456-458, 2009.
- RODRIGUES, D. C. M. *Síntese de filmes finos do sistema PMN-PT pelo Método dos Precursores Óxidos*. Ilha Solteira (São Paulo): UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. 2009.
- ROY, R.; ROY, D.; OSBORN, E. F. *Compositional and stability relationships among the lithium alumino-silicates, eucryptite, spodumene and petalite*. Journal of the American Ceramic Society, Volume 33, pp. 152-159. 1950
- SAHARE, P.D.; RANJAN, R.; SALAH, N.; LOCHAB, S.P. *$K_3Na(SO_4)_2:Eu$ nanoparticles for high dose of ionizing radiation*. J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 759–764, 2007.
- SAHARE, P.D; SINGH, M.; KUMAR, P. *Synthesis and TL characteristics of $MgB_4O_7:Mn,Tb$ phosphor*. Journal of Luminescence, 160, 158-164, 2015.
- SALIS, M. *Lattice defects in natural α -spodumene*. Nuovo Cimento D, 17(6), pp. 649-651. 1995
- SANGEETA; TIWARI, B.; SABHARWAL, S.C. *Investigations on the solidification behavior of $Li_2B_4O_7$* . Journal of Crystal Growth, 273, 167-171, 2004.
- SAS-BIENIARZ, A.; BUDZANOWSKI, M.; BUDAK, A.; KOPEĆ, R. *Application of phototransferred thermoluminescence (PTTL) for dose re-assessment in routine dosimetry using MTS-N ($LiF:Mg,Ti$) thermoluminescent detectors*. Radiat Prot Dosimetry, 170(1-4):204-7, 2016.
- SATTLER, K.D. *Handbook of nanophysics*. Functional nanomaterials. CRC Press. ISBN 978-1-4200-7552-6. 2011.
- SCHRIEBER, R.; GAREIS, H. *Gelatine Handbook*. Theory and industrial practice. s.l.:Wiley-VCH. 2007.
- SCHULMAN, J.H.; KIRK, R.D.; WEST, E.J. USAEC Symposium Series 650637, Luminescence Dosimetry, 113–117. 1965
- SELOVE, W. *The Interactions of Neutrons with Matter*. Pure and Applied Physics, 9, Part A, 335-341, 1960.
- SINGH, L.; CHOPRA, V.; LOCHAB, S.P. *Synthesis and characterization of thermoluminescent $Li_2B_4O_7$ nanophosphor*. Journal of Luminescence, 131, 1177–1183, 2011.
- SINGH, L.R.; SINGH, S.D. *Particle Size Effect on TL Emission of ZnS Nanoparticles and Determination of Its Kinetic Parameters*. Journal of Nanomaterials. Article ID 239182, 8 pages. doi:10.1155/2012/239182. 2012.
- SITI SHAFIQAH, A.S; AMIN, Y.M; NOR, R. Md.; BRADLEY, D.A. *Effect of particle size on the thermoluminescence (TL) response of silica nanoparticles*, Radiation Physics and Chemistry, 117, 102-107, 2015.
- SMRCOK, L., LANGER, V., HALVARSSON, M.; RUPPI, S. *A new Rietveld refinement of $kappa$ -(Al_2O_3)*. Zeitschrift fuer Kristallographie, Volume 216, pp. 409-412. 2001.
- SOUZA, L.F.; ANTONIO, P.L.; CALDAS, L.V.E.; SOUZA, D.N. *Neodymium as a magnesium tetraborate matrix dopant and its applicability in dosimetry and as a temperature sensor*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 784, 9-13, 2015.

- SOUZA, L.F.; VIDAL, R.M.; SOUZA, S.O.; SOUZA, D.N. *Thermoluminescent dosimetric comparison for two different MgB₄O₇:Dy production routes*. Radiation Physics and Chemistry. 104, 100-103, 2014.
- SOUZA, S. O. *Efeito da radiação UV e gama nas propriedades de absorção óptica, de ressonância paramagnética eletrônica e de termoluminescência na kunzita*. São Paulo: UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. 2002.
- SOUZA, S. O. *Produção e caracterização de compostos à base de MgB₄O₇ para aplicação em dosimetria*. São Cristóvão: UNIVERSIDADE DE SERGIPE. 2016.
- SOUZA, S.O., FERRAZ, G.M., WATANABE, S. *Effects of Mn and Fe impurities on the TL and EPR properties of artificial spodumene polycrystals under irradiation*. Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B, v. 218, pp. 259-263, 2004.
- SVEC, H. J.; ANDERSON, A. R. J. *The absolute abundance of lithium isotopes in natural sources*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 29(6), pp. 633-641. 1965
- SZAB, P. P.; PRADHAN, A.S.; CHANDRA, B. *Some dosimetric Parameters of MgB₄O₇:Dy Sintered Pellets and CaSO₃:Dy Teflon Discs-A Comparative Study*. Inr. J. Appl. Radiat. Isot., 35, 5, 415-417, 1984.
- TAKENEGA, M.; YAMAMOTO, O.; YAMASHITA, T., *Preparation and characteristics of Li₂B₄O₇:Cu phosphor*. In Nuclear Instruments and Methods, Volume 175, Issue 1, 1980, Pages 77-78, ISSN 0029-554X.
- TURNER, J. E. *Atoms, Radiation and Radiation Protection*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 3rd. Ed., 2007.
- WALL, B.F.; DRISCOLL; C.M., STRONG; J.C., FISCHER, E.S. *The suitability of different preparations of thermoluminescent lithium borate for medical dosimetry*. Phys. Med. Biol. 27, 1023, 1982.
- XIA, L., WEN, G., SONG, L. & WANG, X. *Sol-gel synthesis and crystallization behavior of β -spodumene*. Journal of Sol-gel Science Technologic, Volume 52, pp. 134-139. 2009
- XIE, A; YUAN, X.; WANG, F.; SHI, Y.; MU, Z. *Enhanced red emission in ZnMoO₄:Eu³⁺ by charge compensation*. Journal of Physics D: Applied Physics. Volume 43, número 5, 055101 (5pp). 2010.
- YEH, TENG-KUANG; CHEN, JEN-KUN; LIN, CHIA-HUA; YANG, MO-HSIUNG; YANG, C.S.; CHOU, FONG-IN; PEIR, JINN-JER; WANG, MEI-YA; CHANG, WAN-HSUAN; TSAI, MING-HSIEN; TSAI, HUI-TI; LIN, P. *Kinetics and tissue distribution of neutron-activated zinc oxide nanoparticles and zinc nitrate in mice: effects of size and particulate nature*. Nanotechnology. 23, 085102 (8pp). 2012.
- YUKIHARA E.G., DOULL, B.A.; GUSTAFSON, T.; OLIVEIRA, L.C.; KURT, K.; MILLIKEN, E.D.. *Optically stimulated luminescence of MgB₄O₇:Ce,Li for gamma and neutron dosimetry*. Journal of Luminescence. 183, 525–532, 2017.
- YUKIHARA, E.G.; COLEMAN, A.C.; DOULL, B.A. *Passive temperature sensing using thermoluminescence: Laboratory tests using Li₂B₄O₇:Cu,Ag, MgB₄O₇:Dy,Li and CaSO₄:Ce,Tb*. Journal of Luminescence. 146, 515-526, 2014.
- YUKIHARA, E.G.; McKEEVER, S.W.S. *Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications*. Oklahoma: John Wiley & Sons Ltd, 2011

YUKIHARA, E.G.; MILLIKEN, D.; OLIVEIRA, L.C.; ORANTE-BARRÓN, V.R.; JACOBSON, L.G.; BLAIR, M.W. *Systematic Development of New Thermoluminescence and Optically Stimulated Luminescence Materials*. J. Lumin., 133, 203–210, 2013.

YUKIHARA, E.G.; MILLIKEN, E.D.; DOULL, B.A. *Thermally stimulated and recombination processes in MgB₄O₇ investigated by systematic lanthanide doping*. Journal of Luminescence. 154, 256-259, 2014.

ZAMBONI, C.B. (coordenadora). *Fundamentos de Física de Nêutrons*. Editora Livraria da Física. São Paulo. 2007.

ZAMPIVA, R.Y.S. *Síntese por CVD de borato de magnésio MgB₄O₇ nanoestruturado (nanorods) e sua caracterização microestrutural*. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2013.

ZANOTTO, E.D. *Metastable phases in lithium disilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids. 219, 42-48. 1997.

ZHENG, W.; CHENG, J., LI, H.; Jian, Q.; Lifan, S.. *Structure and Properties of the Lithium Aluminosilicate Glasses with Ytria Addition*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 22(2), pp. 362-366. 2007.

9. Anexos

9.1. Tabelas de reprodutibilidade das pastilhas de MBO:Ce,Li e MBO:Dy,Li.

Tabela 6.6: Reprodutibilidade das pastilhas de MBO:Ce,Li - SGP - Lavada.

Pastilha	$M_1 \cdot 10^5 (\mu C)$	$M_2 \cdot 10^4 (\mu C)$	$M_3 \cdot 10^4 (\mu C)$	$M_4 \cdot 10^4 (\mu C)$	$M_5 \cdot 10^4 (\mu C)$	$\bar{M} \cdot 10^4$	$s \cdot 10^3$	s (%)
1	1,31	10,7	10,5	11,2	9,50	11,0	13,4	12,17
2	1,07	8,80	9,65	9,81	9,23	9,63	7,00	7,27
3	1,19	10,4	10,6	9,96	9,66	10,5	8,51	8,11
4	1,25	11,1	10,3	10,8	9,93	10,9	9,92	9,08
5	1,21	11,3	10,0	10,2	9,53	10,6	10,3	9,70
6	1,13	10,5	10,1	10,2	9,71	10,3	5,94	5,75
7	0,988	9,11	8,98	8,95	9,64	9,31	4,23	4,54
8	1,06	9,35	9,86	10,2	10,5	10,1	5,10	5,05
9	0,922	7,33	7,14	7,76	7,32	7,75	8,49	10,95
10	1,19	11,1	10,3	10,9	9,92	10,8	7,65	7,08
11	1,25	9,26	8,69	9,20	9,06	9,74	15,6	15,96
12	1,15	10,1	8,94	10,7	9,92	10,2	9,48	9,26
13	1,03	8,61	8,26	9,08	8,99	9,06	7,89	8,71
14	1,30	10,5	10,0	10,9	11,0	11,1	11,6	10,45
15	1,21	11,2	10,0	10,5	9,62	10,7	9,68	9,05
16	1,17	9,00	9,10	9,17	9,28	9,66	11,7	12,08
17	1,11	9,82	8,94	9,63	9,30	9,75	8,09	8,29
18	1,05	8,42	8,30	9,30	8,51	9,00	9,13	10,14
19	1,05	8,82	8,25	8,98	9,15	9,14	8,32	9,11
20	1,08	8,54	7,70	9,16	8,78	9,00	11,5	12,80

Tabela 6.7: Reprodutibilidade das pastilhas de MBO:Ce,Li - MP - Lavada.

Pastilha	$M_1 \cdot 10^4 (\mu C)$	$M_2 \cdot 10^4 (\mu C)$	$M_3 \cdot 10^4 (\mu C)$	$M_4 \cdot 10^4 (\mu C)$	$M_5 \cdot 10^4 (\mu C)$	$\bar{x} \cdot 10^4$	$s \cdot 10^3$	s (%)
1	9,39	7,93	8,20	8,56	8,12	8,44	5,80	6,87
2	8,77	9,04	7,62	7,72	7,85	8,20	6,53	7,96
3	9,22	7,43	8,01	7,49	7,86	8,00	7,22	9,02
4	8,80	7,70	7,45	7,63	6,93	7,70	6,86	8,90
5	8,63	7,49	7,19	6,97	7,13	7,48	6,69	8,94
6	8,65	7,07	7,20	6,62	6,62	7,23	8,36	11,55
7	8,72	7,01	7,35	7,43	7,05	7,51	6,97	9,28
8	9,47	7,10	6,79	6,72	6,61	7,34	12,0	16,40
9	9,00	7,05	7,73	7,44	7,32	7,71	7,61	9,88
10	7,66	6,75	6,90	7,56	6,82	7,14	4,34	6,08
11	7,84	7,84	6,98	7,14	6,71	7,30	5,16	7,07
12	7,49	6,64	7,01	7,30	6,56	7,00	4,07	5,81
13	7,16	7,37	6,17	6,21	5,98	6,58	6,35	9,66
14	8,39	8,20	7,33	7,87	6,63	7,68	7,14	9,29
15	8,45	6,73	6,77	7,69	6,18	7,16	9,00	12,56
16	7,77	7,38	6,57	6,78	6,72	7,04	5,09	7,23
17	7,31	7,25	6,61	7,27	6,20	6,93	4,99	7,20
18	7,37	7,14	6,14	6,95	6,43	6,81	5,11	7,51
19	7,34	6,56	6,07	6,33	5,69	6,40	6,17	9,65
20	8,39	6,35	6,25	6,73	5,99	6,74	9,59	14,23

Tabela 6.8: Reprodutibilidade das pastilhas de MBO:Dy,Li - SGP – Lavada.

Pastilha	$M_1 \cdot 10^3 (\mu C)$	$M_2 \cdot 10^3 (\mu C)$	$M_3 \cdot 10^3 (\mu C)$	$M_4 \cdot 10^3 (\mu C)$	$M_5 \cdot 10^3 (\mu C)$	$\bar{M} \cdot 10^3$	$s \cdot 10^2$	s (%)
1	9,38	10,5	9,37	9,17	8,97	9,48	5,86	6,18
2	6,61	6,30	6,29	5,87	6,09	6,23	2,73	4,39
3	6,89	6,70	6,75	6,02	6,30	6,53	3,63	5,55
4	6,37	6,40	6,06	6,06	6,20	6,22	1,64	2,63
5	5,99	6,11	5,92	5,85	5,80	5,93	1,24	2,09
6	6,13	5,97	6,10	5,64	5,95	5,96	1,96	3,29
7	6,17	6,03	6,22	5,98	5,69	6,02	2,07	3,44
8	8,55	6,21	6,10	5,86	5,84	6,51	11,5	17,69
9	6,52	6,53	6,23	6,54	6,33	6,43	1,41	2,19
10	6,24	5,79	5,86	5,86	6,07	5,96	1,86	3,12
11	7,06	6,16	6,87	6,22	5,68	6,40	5,63	8,79
12	6,24	6,13	5,99	5,87	6,02	6,05	1,40	2,31
13	5,75	5,71	5,75	5,42	5,65	5,65	1,35	2,40
14	7,41	7,51	6,61	6,71	6,28	6,90	5,33	7,71
15	6,05	5,78	6,00	5,68	5,54	5,81	2,13	3,67
16	6,64	6,05	6,35	5,85	6,02	6,18	3,13	5,06
17	6,29	5,50	6,15	5,91	5,77	5,92	3,11	5,25
18	6,01	5,56	5,61	5,65	5,46	5,66	2,12	3,75
19	6,72	5,77	6,12	6,02	5,81	6,08	3,81	6,27
20	6,25	5,83	5,54	5,59	5,26	5,70	3,70	6,50

Tabela 6.9: Reprodutibilidade das pastilhas de MBO:Dy,Li - MP – Lavada.

Pastilha	$M_1 \cdot 10^3 (\mu C)$	$M_2 \cdot 10^3 (\mu C)$	$M_3 \cdot 10^3 (\mu C)$	$M_4 \cdot 10^3 (\mu C)$	$M_5 \cdot 10^3 (\mu C)$	$\bar{x} \cdot 10^3$	$s \cdot 10^2$	s (%)
1	8,48	5,34	7,21	6,96	6,55	6,91	11,4	16,47
2	7,67	6,70	7,17	6,68	6,63	6,97	4,48	6,42
3	7,30	7,04	7,01	6,59	6,77	6,94	2,73	3,93
4	7,63	6,70	7,05	6,68	7,15	7,04	3,89	5,52
5	8,77	6,79	6,82	6,46	6,69	7,11	9,43	13,27
6	10,3	6,75	8,47	8,52	8,62	8,52	12,5	14,61
7	11,3	8,21	8,73	8,22	8,40	8,96	13,0	14,50
8	9,85	8,38	8,46	8,06	7,06	8,36	10,0	11,98
9	10,6	7,33	8,10	7,79	7,16	8,18	13,7	16,78
10	7,34	6,93	8,40	7,77	7,64	7,62	5,46	7,17
11	8,00	7,10	6,89	6,29	6,50	6,96	6,64	9,54
12	9,28	6,28	6,25	6,32	6,29	6,88	13,4	19,45
13	12,4	5,78	6,47	6,27	6,37	7,45	27,5	36,97
14	9,86	6,43	6,85	6,77	6,38	7,26	14,7	20,25
15	7,08	6,58	8,23	8,13	8,56	7,71	8,45	10,95
16	6,77	8,12	5,59	5,59	5,45	6,30	11,5	18,21
17	7,87	5,72	6,50	6,16	5,84	6,42	8,68	13,52
18	7,61	5,91	5,99	5,50	5,46	6,09	8,77	14,40
19	7,84	5,89	6,26	6,07	5,95	6,40	8,19	12,79
20	6,85	6,37	5,97	6,01	6,10	6,26	3,65	5,83

9.2. Determinação dos Parâmetros Cinéticos - MBO:Ce,Li

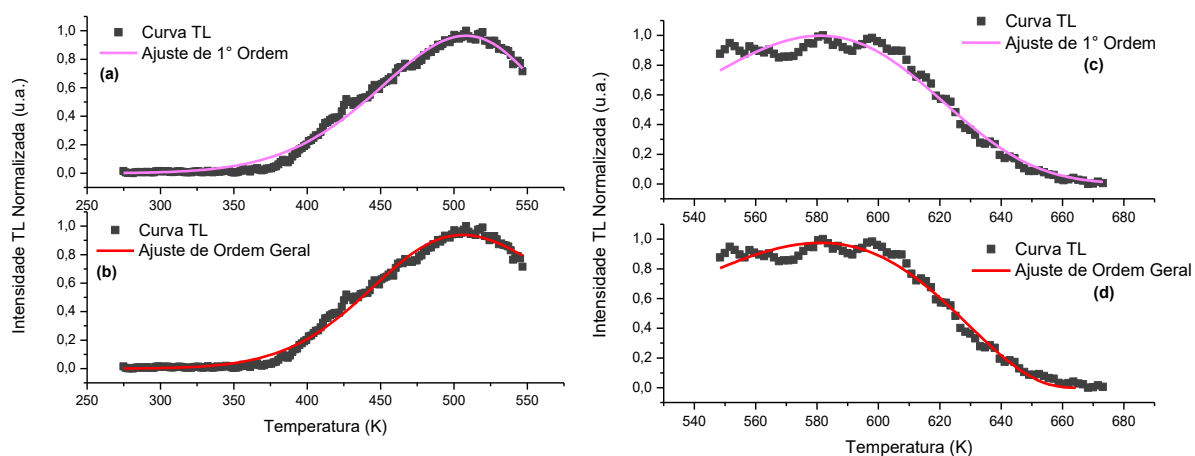


Figura 6.37: Ajuste de curva pelos métodos de 1ª Ordem (a e c) e Ordem Geral (b e d) para as MBO:Ce,Li – MP – lavadas, irradiadas com uma dose de 0,9 Gy com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$). Em (a) e (b) ajuste feito no pico de 452,35 K; e (c) e (d) no pico de 570,75 K.

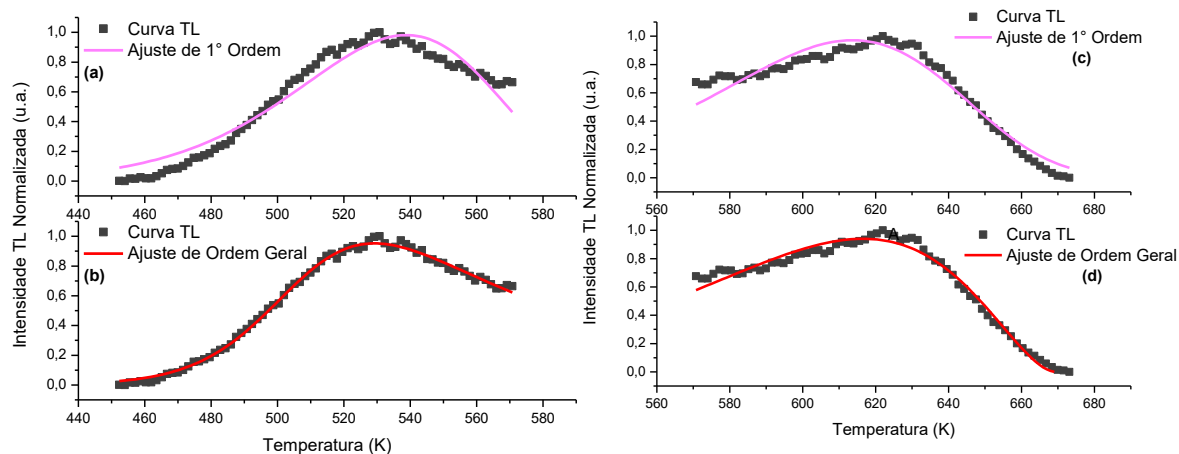


Figura 6.38: Ajuste de curva pelos métodos de 1ª Ordem e Ordem Geral para as MBO:Ce,Li – SGP – lavadas, irradiadas com uma dose de 0,9 Gy com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$). Em (a) e (b) ajuste feito no pico de 530,75 K; e (c) e (d) no pico de 621,95 K.

9.3. Artigos Publicados

LIMA, H.R.B.R.; NASCIMENTO, D.S.; BISPO, G.F.C.; TEIXEIRA, V.C.; VALÉRIO, M.E.G., SOUZA, S.O. *Production and characterization of spodumene dosimetric pellets prepared by a sol–gel route*. Radiation Physics and Chemistry. 104, 93-99, 2014.

LIMA, H.R.B.R.; NASCIMENTO, D.S.; SOUZA, S.O. *Production and characterization of spodumene dosimetric pellets by prepared by pechini and proteic sol–gel route*. Radiation Measurements. 71, 122-126, 2014.

LIMA, H.R.B.R.; NASCIMENTO, D.S.; SUSSUCHI, E.M.; d'ERRICO, F.; SOUZA, S.O. *Synthesis of MgB_4O_7 and $Li_2B_4O_7$ crystals by proteic sol-gel an Pechini methods*. Journal of Sol-Gel Science and Technol. 2016. DOI: 10.1007/s10971-016-4249-z